

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  
C01B 33/04, B01J 8/02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39027

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 2000 (06.07.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/09915

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Dezember 1999  
(14.12.99)

(30) Prioritätsdaten:  
198 60 146.8

24. Dezember 1998 (24.12.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER  
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLOCK, Hans-Dieter  
[DE/DE]; Biesenbach 49, D-51381 Leverkusen (DE).  
LEIMKÜHLER, Hans-Joachim [DE/DE]; Saarstrasse 41,  
D-51375 Leverkusen (DE). MÜLLER, Dirk [DE/DE];  
Bergstrasse 27, D-51465 Bergisch Gladbach (DE).  
SCHÄFER, Johannes-Peter [DE/DE]; Wipperfürther  
Strasse 368a, D-51515 Kürten (DE). RONGE, Georg  
[DE/DE]; Sonnenstrasse 89, D-40277 Düsseldorf (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE,  
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,  
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE,  
LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches  
Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR PRODUCING SILANE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG VON SILAN

(57) Abstract

According to the invention, silane is produced in a continuous method by dismutating trichlorosilane in a catalyst bed at a temperature ranging from -20° to 50 °C.

(57) Zusammenfassung

Silan wird in ein kontinuierliches Verfahren durch Disproportionierung von Trichlorsilan in einem Katalysatorbett im Druckbereich von -20° bis 50°C hergestellt.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren und Anlage zur Herstellung von Silan

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Silan  $\text{SiH}_4$  durch katalytisches Disproportionieren von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  zu  $\text{SiH}_4$  und Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$ . Gegenstand der Erfindung ist auch eine Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

10  $\text{SiH}_4$  ist ein hervorragend geeignetes Ausgangsmaterial, aus dem, gegebenenfalls nach weiterer Reinigung, durch thermische Zersetzung sehr reines Silicium in Halbleiterqualität abgeschieden werden kann. Der Bedarf an Reinst-Silicium wächst stark und damit der Bedarf an reinem Silan, dessen hervorragende Eignung zur Reinst-Silicium-Erzeugung immer mehr erkannt und genutzt wird.

15 Unter den in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Silan ist die Erzeugung aus Trichlorsilan durch Disproportionierung wirtschaftlich vorteilhaft. Bekannt ist es, daß Amine, speziell tertiäre Amine und ihre Hydrochloride und quartäre Ammoniumchloride, sowohl in flüssiger (DE 3 500 318) als auch in fester Form, z.B. an feste Träger gebunden, als Katalysatoren die Disproportionierung des  
20 Trichlorsilans in wirtschaftlich vorteilhafter Weise beschleunigen. An feste Träger gebundene Amine (US 4 701 430, US 5 026 533, DE 3 500 318, DE 3 311 650) werden vorzugsweise deshalb eingesetzt, weil damit der Eintrag von verunreinigenden Aminen in die reagierende gasförmig-flüssige Silan-Chlorsilan-Phase vermieden werden kann.

25 Die in einigen anderen beschriebenen Verfahren gewählten flüssigen Katalysatoren haben den Nachteil, daß sie über die Zeit langsam aus dem Reaktionsteil ausgetragen werden, da sie niemals vollständig von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden können. Die mitgeschleppten Katalysatormengen führen in nachfolgenden Verfahrensschritten oder in einem Kreislaufsystem auch in vorgeschalteten Verfahrensschritten zu Problemen, weil sie sich an bestimmten Stellen des Systems sammeln  
30

können und dort z.B. unerwünschte Reaktionen katalysieren können. Auch gelingt es mit einem flüssigen Katalysator nicht, diesen möglichst gleichmäßig in der Kolonne zu verteilen, sondern er wird sich aufgrund seines spezifischen Dampfdrucks lokal aufkonzentrieren. Dieses Problem wird durch die in DE 3 500 318 vorgeschlagene  
5 Verwendung zweier Katalysatoren mit unterschiedlichen Siedepunkten keinesfalls behoben, sondern allenfalls gemindert.

Es ist auch bereits versucht worden, die nach dem Stand der Technik in mehreren Schritten, beispielsweise in zwei Schritten ablaufende Disproportionierung in einem  
10 Schritt nach dem Prinzip der Reaktivdestillation ablaufen zu lassen. Die Reaktivdestillation ist durch Kombination von Reaktion und destillativer Trennung in einem Apparat, insbesondere einer Kolonne gekennzeichnet. Durch die fortlaufende destillative Entfernung der jeweils leichtest siedenden Komponente in jedem Raumelement wird stets ein optimales Gefälle zwischen Gleichgewichtszustand und tatsächlichem Gehalt an leichter siedenden Komponenten bzw. leichtest siedender  
15 Komponente aufrecht erhalten, so daß eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit resultiert (JP-01 317 114).

Aus der DE 2 507 864 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Silan bekannt,  
20 das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in ein Bett eines im Reaktionsmedium unlöslichen Anionenaustauscherharzes, enthaltend tertiäre Amino- oder quaternäre Ammoniumgruppen an einem Kohlenstoffatom, Trichlorsilan einführt und die Temperatur des Harzbettes so hält, daß Trichlorsilan disproportioniert wird einerseits zu Produkten, die im Bett aufsteigen, und andererseits zu Siliciumtetrachlorid, das  
25 kondensiert und zum Kolonnensumpf fließt, und daß man die Temperatur am oberen Teil des Bettes über dem Siedepunkt von Silan und unter dem Siedepunkt von Monochlorsilan hält und das von Chlorsilanen praktisch freie Silan aus dem Bett gewinnt.

Dieses Verfahren zeichnet sich den anderen bekannten Verfahren gegenüber dadurch  
30 aus, daß es



(1) apparativ einstufig ist, also Silan und Siliciumtetrachlorid als gewünschte, angereicherte Produkte von verschiedenen Stellen des gleichen Apparates zu entnehmen gestattet, das also mit vergleichsweise geringem apparativen Aufwand und reduziertem Energieeinsatz auskommt, daß es

5 (2) die Produkte Silan (in Konzentrationen zwischen 96 bis 98 %  $\text{SiH}_4$ ) und Siliciumtetrachlorid (in Konzentrationen z.B. zwischen 70 bis 80 %  $\text{SiCl}_4$ ) in vergleichsweise hoher Konzentration zu erzeugen gestattet, ohne weitere Hilfsaggregate zu benötigen, daß es

10 (3) dank des festen unlöslichen Katalysators (im weiteren katalytisch wirksamer Feststoff genannt) nur minimalen Eintrag von Verunreinigungen aus dem Katalysator in die Reaktionsmischung aufweist und im Vergleich zu den flüssigen löslichen Katalysatoren einen deutlich geringeren Trennaufwand für die Abtrennung der Katalysatoren erfordert und auch die Ansammlung von flüchtigen, flüssigen Katalysatoren an bestimmten Kolonnenteilen strikt vermeidet und daß es

15 (4) durch das Prinzip der Reaktivrektifikation den Energieaufwand für die Trennung der in den einzelnen Gleichgewichtsstufen der Disproportionierung entstehenden Silane oder Chorsilane minimiert.

20 Allerdings besteht ein schwerwiegender Nachteil dieses in der DE 2 507 864 beschriebenen Verfahrens darin, daß der für die Trennung der Silane oder Chlorsilane aufgewendete Energiebetrag vollständig auf einem den Kondensationstemperaturen entsprechenden sehr niedrigen Temperaturniveau abgeführt werden muß. Am Kopf der Kolonne muß nach DE 2 507 864 nämlich eine Temperatur unterhalb der Kondensationstemperatur von Monochlorsilan  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  eingestellt werden und im Bereich des Einlaufs von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  eine Temperatur, die die Verdampfung des Trichlorsilans ermöglicht. Somit wird die zur Verdampfung der verschiedenen Chlorsilane und des Silans in den einzelnen Abschnitten der Kolonne erforderliche Energie

25

30

Geeignete katalytisch wirksame Feststoffe sind bekannt und auch in der DE 2 507 864 beschrieben. Es sind beispielsweise solche Feststoffe, die an einem Gerüst aus Polystyrol, vernetzt mit Divinylbenzol, Amino- oder Alkylenamino-Gruppen wie Dimethylamino-, Diethylamino-, Ethylmethylamino-, Di-n-propylamino-, Di-i-propylamino-, Di-2-chlorethylamino-, Di-2-Chlorpropylamino-Gruppen und deren Hydrochloride oder aber die durch Methylierung, Ethylierung, Propylierung, Butylierung, Hydroxyethylierung oder Benzylierung und daraus gebildete Trialkylammonium-Gruppen mit Chlorid als Gegenion enthalten. Selbstverständlich können im Fall quartärer Ammoniumsalze oder protonierter Ammoniumsalze auch katalytisch wirksame Feststoffe mit anderen Anionen, z.B. Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Bicarbonat u.a. in das erfindungsgemäße Verfahren eingeführt werden, eine Umwandlung in die Chloridform ist unter den Reaktionsbedingungen mit der Zeit aber unvermeidbar, was auch für organische Hydroxygruppen gilt.

Ebenso sind geeignet Feststoffe, die aus einem Polyacrylsäure-Gerüst, speziell einem Polyacrylamid-Gerüst bestehen, das z.B. über eine Alkylgruppe Trialkylbenzylammonium gebunden hat.

Eine andere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Gruppe katalytisch wirksamer Feststoffe sind solche, die an einem Polystyrol-Gerüst, vernetzt mit Divinylbenzol, Sulfonat-Gruppen angebunden haben, denen als Kationen tertiäre oder quartäre Ammoniumgruppen gegenüberstehen.

Im Regelfall sind makroporöse oder mesoporöse Austauscherharze besser als Gelharze geeignet. Weitere geeignete katalytisch wirksame Feststoffe sind solche, die auf einem festen anorganischen Gerüst wie Kieselsäure oder Zeolith angebundene organische Aminogruppen der obengenannten Art, z.B. solche mit einer 3-Siloxypropyldimethylamino-Gruppe, tragen (US 4 701 430). Die geeigneten, katalytisch wirksamen Feststoffe werden üblicherweise in Perlform eingesetzt.

5 kolonne 1 mit einem reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 2 zur katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  aufweist. Die Disproportionierung im Reaktionsbereich 2 erfolgt in einem Katalysatorbett 2', das aus einer für die Disproportionierungsprodukte durchströmbaren Schüttgutschicht aus Festkörpern aus katalytisch wirksamen Feststoffen besteht. Statt einer Schüttgutschicht können im Reaktionsbereich auch gepackte Katalysatorkörper vorgesehen sein. Als katalytisch wirksame Feststoffe werden bevorzugt in der DE 2 507 864 beschriebene Feststoffe eingesetzt, wie sie oben angegeben sind.

10 Das  $\text{SiHCl}_3$  wird der Reaktionskolonne 1 über einen Zulauf 3 zugeführt, der in die Kolonne an geeigneter Stelle mündet. Im Reaktionsbereich 2 wird durch Disproportionierung von  $\text{SiHCl}_3$  ein  $\text{SiH}_4$ -haltiges, im Reaktionsbereich aufsteigendes Produktgemisch, und ein  $\text{SiCl}_4$  enthaltendes, im Reaktionsbereich abströmendes Kondensat gebildet.

15 Das aus dem Reaktionsbereich austretende  $\text{SiCl}_4$  enthaltende Kondensat wird in der Reaktionskolonne 1 in einen unterhalb des reaktiv/destillativen Reaktionsbereichs 2 angeordneten destillativen Abtriebsteil 4 eingeführt, unter dem sich dann ein Sumpfordampfer 5 befindet, aus dem als Sumpfsprodukt Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  über einen Abfluß 13 abfließt. Über den Wärmetauscher 5 erfolgt der erforderliche Wärmeeintrag in die Reaktionskolonne zur Disproportionierung von  $\text{SiHCl}_3$ .

25 Für das im Reaktionsbereich 2 aufsteigende  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch ist oberhalb des Reaktionsbereichs ein Zwischenkondensator 6 vorgesehen, in dem durch Teilkondensation von schwerer siedenden Komponenten bei einer Temperatur zwischen  $-25^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $-5^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$ , die Konzentration von  $\text{SiH}_4$  im Produktgemisch erhöht wird. Die Kondensationswärme wird von einem den Zwischenkondensator 6 durchströmenden Kühlmedium abgeführt. Die im Zwischenkondensator 6 nicht kondensierten, leichter siedenden Produktanteile werden zur  
30 weiteren Konzentrationserhöhung in einen dem Zwischenkondensator in Strömungsrichtung der aufsteigenden Produktanteile nachgeschalteten Verstärkerteil 7 zuge-

Der Verstärkerteil 7 samt zugehörigem Kopfkondensator 9 kann auch außerhalb der Reaktionskolonne 1 extern angeordnet sein.

Bei den üblicherweise angewendeten Drücken von 1 bis 50 bar, bevorzugt 1 bis 10 bar, und den gewünschten Reinheiten des Silanprodukts ist der Kopfkondensator 9 unterhalb der Kondensationstemperaturen von  $< -40^{\circ}\text{C}$ , meist sogar unter  $< -60^{\circ}\text{C}$  zu betreiben. Durch die Installation rein destillativer Trennabschnitte vor Kondensation des Silan-Endprodukts und das Anordnen eines destillativen Abtriebsteils 4 oberhalb des Sumpfverdampfers 5 wird die eingetragene Energie mehrfach genutzt, und zwar (1) zur Reinigung und Konzentrierung des Silans im Verstärkerteil 7, (2) zur ständigen destillativen Entfernung der bezogen auf die jeweiligen lokalen apparativen Verhältnisse leichter siedenden Zwischenprodukte bzw. Produkte und damit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 2, und (3) zur Reinigung des  $\text{SiCl}_4$  im unteren Teil der Reaktionskolonne. Durch den destillativen Abtriebsteil 4 und die dadurch mögliche Reinigung des am Sumpf entnommenen  $\text{SiCl}_4$  entsteht ein weiterer Vorteil gegenüber dem aus DE 2 507 864 bekannten Verfahren, weil eine nachfolgende Kolonne zur Reinigung des  $\text{SiCl}_4$  entfallen kann und somit auch für diesen Verfahrensschritt erforderliche Energie eingespart wird.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel ist in Figur 2 dargestellt. Bei diesem Beispiel entspricht die Reaktionskolonne 1a in ihrem Aufbau weitgehend der Ausbildung der Reaktionskolonne 1 nach Figur 1. Alle Apparateile, die analog den Teilen nach Figuren 1 und 2 gestaltet sind, werden deshalb mit gleichen Bezugszeichen, jedoch zur Unterscheidung jeweils mit angefügtem Index "a" angegeben.

Die Trennkolonne 14 ist beim Ausführungsbeispiel nach Figur 2 einem Kondensator 9a nachgeschaltet, der zwischen Verstärkerteil 7a und Trennkolonne 14 angeordnet ist. Im Kondensator 9a wird das aus dem Verstärkerteil 7a über den Abzug 8a abströmende, nicht kondensierte  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch vor Eintritt in die Trennkolonne 14 zumindest zu einem Teil kondensiert, so daß in die Trennkolonne

- 5 vorzugsweise 15 bar bis 100 bar, eingestellt ist, so daß die Trennkolonne 14 folglich bei höheren Temperaturen, bezogen auf gleiche Zusammensetzung, arbeitet als die Reaktionskolonne 1a. Auch bei dieser Variante kann das Sumpfprodukt der getrennt stehenden Trennkolonne 14 abhängig von den gewählten Betriebsbedingungen große Anteile Trichlorsilan, Dichlorsilan und Monochlorsilan enthalten. Das Sumpfprodukt wird über die am Abzug 24 angeschlossene Zweigleitung 25 ganz oder teilweise in die Reaktionskolonne 1a zurückgeführt. Durch Ausschleusen eines Teilstroms können gegebenenfalls Verunreinigungen aus dem System entfernt werden (28).
- 10 Die Zulaufmenge oder die Zulaufmengen in die Reaktionskolonne über die Zuleitungen 3, 3a und 25, werden gegebenenfalls nach Vorreaktion in einem Vorreaktor in Abhängigkeit von der jeweiligen Zusammensetzung in den Abtriebsteil 4, 4a oder zwischen reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen 2, 2a und Abtriebsteil oder in die reaktiv-destillative Reaktionszone oder in den Zwischenkondensator 6, 6a geführt.
- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken von 1 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 10 bar, besonders bevorzugt 2,8 bis 5 bar, im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich mit katalytisch wirksamen Feststoffen betrieben. Mit den Drücken werden die Temperaturen im System beeinflusst. Die Temperaturen in demjenigen Abschnitt des reaktiv/destillativen Reaktionsteils, in dem die Disproportionierung stattfindet, liegen 20 zwischen 30°C und 180°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 110°C. Die jeweils einzustellende Temperatur richtet sich nach dem Stabilitätsbereich der eingesetzten katalytisch wirksamen Feststoffe.
- 25 Nachteil der früher beschriebenen Verfahren zur destillativen Abtrennung von reinem Silan bei überlagerter Reaktion ist die große Wärmemenge, die bei der Kondensationstemperatur des Silans bei gegebenem Druck, also z.B. bei -50°C bis -120°C abgeführt werden muß. Die Kondensation bei diesen Temperaturen ist, wie bereits erläutert, wirtschaftlich sehr ungünstig. Die bei Betrieb ohne Zwischenkondensator abzuführende Wärmemenge liegt in der gleichen Größenordnung wie die 30 am Sumpf der Reaktionskolonne zugeführte Wärmemenge und die für die Wärme-

wird im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich durch die schnelle Abtrennung entstehender Produkte ein ausreichender Abstand vom jeweiligen chemischen Reaktionsgleichgewicht gewährleistet, so daß die Reaktion stets mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit verläuft. Beispiele für solche Kolonneneinbauten sind Böden, Packungen oder Füllkörper zum Einbringen heterogener Katalysatoren, wie sie z.B. in folgenden Druckschriften beschrieben sind: EP 670 178, EP 461 855, US 5 026 459, US 4 536 373, WO 94/08681, WO 94/08682, WO 94/08679, EP 470 655, WO 97/26971, US 5 308 451, EP 755 706, EP 781 829, EP 428 265, EP 448 884, EP 640 385, EP 631 813, WO 90/02603, WO 97/24174, EP 665 041, EP 458 472, EP 476 938 und deutsches Gebrauchsmuster 298 07 007.3. Es ist aber auch möglich, den festen Katalysator als solchen oder in einer agglomerierten Form auf Destillationsböden auszubreiten. Im Verfahren werden die Verweilzeit, das Katalysatorvolumen und die destillative Trennwirkung im Reaktionsbereich auf die Reaktionskinetik und die Stoffübergangskinetik abgestimmt, wobei das Optimum der Parameter stark von den Randbedingungen wie z.B. vom gewählten Katalysator, dem Stoffsystem und den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen abhängt.

Alternativ kann der Katalysator in externe, gegebenenfalls temperierte Reaktoren eingebracht werden, wobei wechselweise die Flüssigphase von der Reaktionskolonne in den Reaktor und von dort zur Stofftrennung wieder zurück in die Kolonne geführt wird. Hierbei wirkt sich jedoch nachteilig aus, daß entstehende Produkte im allgemeinen nicht so schnell nach ihrer Entstehung destillativ abgetrennt werden können, wie dies bei den vorgenannten Böden, Packungen und Füllkörpern der Fall ist. Zur Entkopplung unterschiedlicher Temperaturen innerhalb der Kolonne und in externen Reaktionen ist eine Temperierung der Stoffströme zwischen Kolonne und den Reaktoren möglich.

In Figur 3 ist der destillativ/reaktive Reaktionsbereich 2; 2a aus den Figuren 1 und 2 für die Ausführung mit extern angeordneten Reaktoren dargestellt. Das aus einem destillativen Teil 29 ablaufende flüssige Gemisch gelangt, gegebenenfalls über Wärmerückgewinnung und Temperierung 31 in einen von oben nach unten oder von

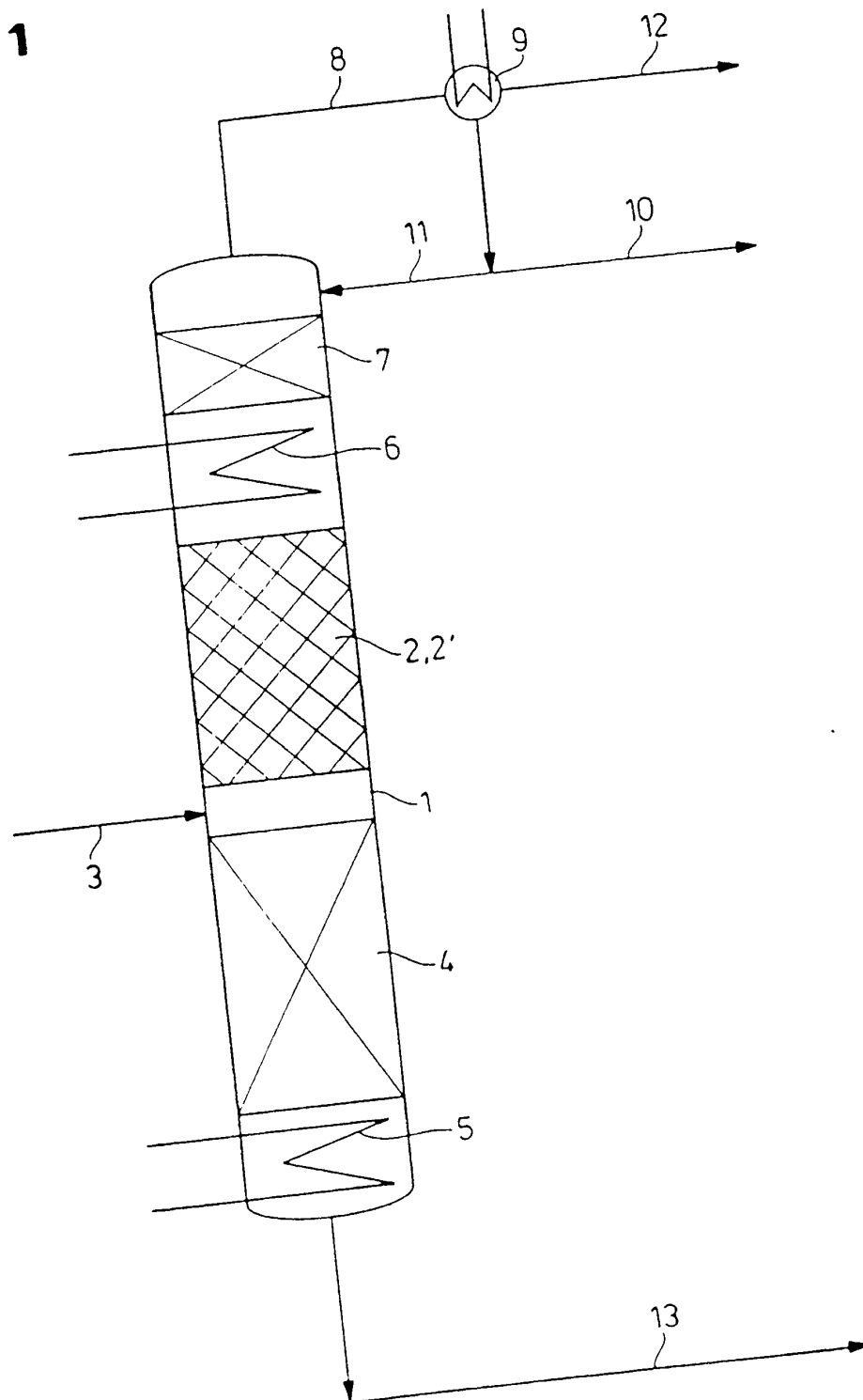
Bezugszeichenliste

	Reaktionskolonne	1, 1a
	reaktiv/destillativer Reaktionsbereich	2, 2a
	Katalysatorbett	2', 2a'
5	SiHCl <sub>3</sub> - Zuleitung	3, 3a
	destillativer Abtriebsteil	4, 4a
	Sumpfverdampfer	5, 5a
	Zwischenkondensator	6, 6a
10	Zwischenkondensator	7, 7a
	Dampfabzug	8, 8a
	Kopfkondensator	9, 9a
	SiH <sub>4</sub> -Produktleitung	10, 10a
	Zweigleitung	11, 11a
15	Inertgasleitung	12, 12a
	SiCl <sub>4</sub> -Abfluß	13, 13a
	Trennkolonne	14
	Flüssigkeitspumpe	15
	Druckleitung	16
20	Kompressor	17
	Abzug	18
	Kopfkondensator	19
	SiH <sub>4</sub> -Produktleitung	20
	Zweigleitung	21
25	Inertgasleitung	22
	Sumpf	23
	Sumpfabzug	24
	Zweigleitung	25
	Rückführung	26
30	Wärmetauscher	27
	Ausschleusung	28
	Destillationsteil	29
	Wärmerückgewinnung	30
	Temperierung/Wärmetauscher	31
35	Reaktor	32

6. Anlage zur Herstellung von Silan  $\text{SiH}_4$  in kontinuierlicher Weise durch Disproportionierung von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  zu  $\text{SiH}_4$  und Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  in einer Reaktionskolonne (1, 1a) mit einem reaktiv/destillativen Reaktionsbereich (2, 2a), der ein von Festkörpern aus katalytisch wirkendem Feststoff gebildetes, von den Disproportionierungsprodukten und Trichlorsilan durchströmbares Katalysatorbett (2', 2a') aufweist, mit einem Zulauf (3, 3a) für  $\text{SiHCl}_3$  zum Reaktionsbereich, sowie mit einem an der Reaktionskolonne angeschlossenen Kopfkondensator (9, 9a) zur Kondensation von erzeugtem  $\text{SiH}_4$ -haltigen Produkt und einem Abzug für kondensiertes  $\text{SiH}_4$  am Kopfkondensator (10, 10a), und mit einem Abfluß (13, 13a) an der Reaktionskolonne für als Sumpfprodukt anfallendes  $\text{SiCl}_4$ , zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen reaktiv/destillativem Reaktionsbereich (2, 2a) und Kopfkondensator (9, 9a) zumindest ein Zwischenkondensator (6, 6a) angeordnet ist, der bei einer Temperatur im Temperaturbereich von  $-25^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  betrieben wird.
7. Anlage nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Zwischenkondensator (6, 6a) eine Temperatur im Temperaturbereich von  $-5^\circ\text{C}$  bis  $40^\circ\text{C}$  eingestellt ist.
8. Anlage nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zwischenkondensator (6, 6a) oberhalb des Katalysatorbettes (2', 2a') angeordnet ist.
9. Anlage nach einem der Ansprüche 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zwischenkondensator (6, 6a) in Strömungsrichtung des vom Zwischenkondensator abströmenden leichter siedenden Produktgemisches ein Verstärkerteil (7, 7a) zur Erhöhung der  $\text{SiH}_4$ -Konzentration im Produktgemisch nachgeschaltet ist.
10. Anlage nach einem der Ansprüche 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zwischenkondensator (6a) in Strömungsrichtung des vom Zwischen-



**Fig. 1**



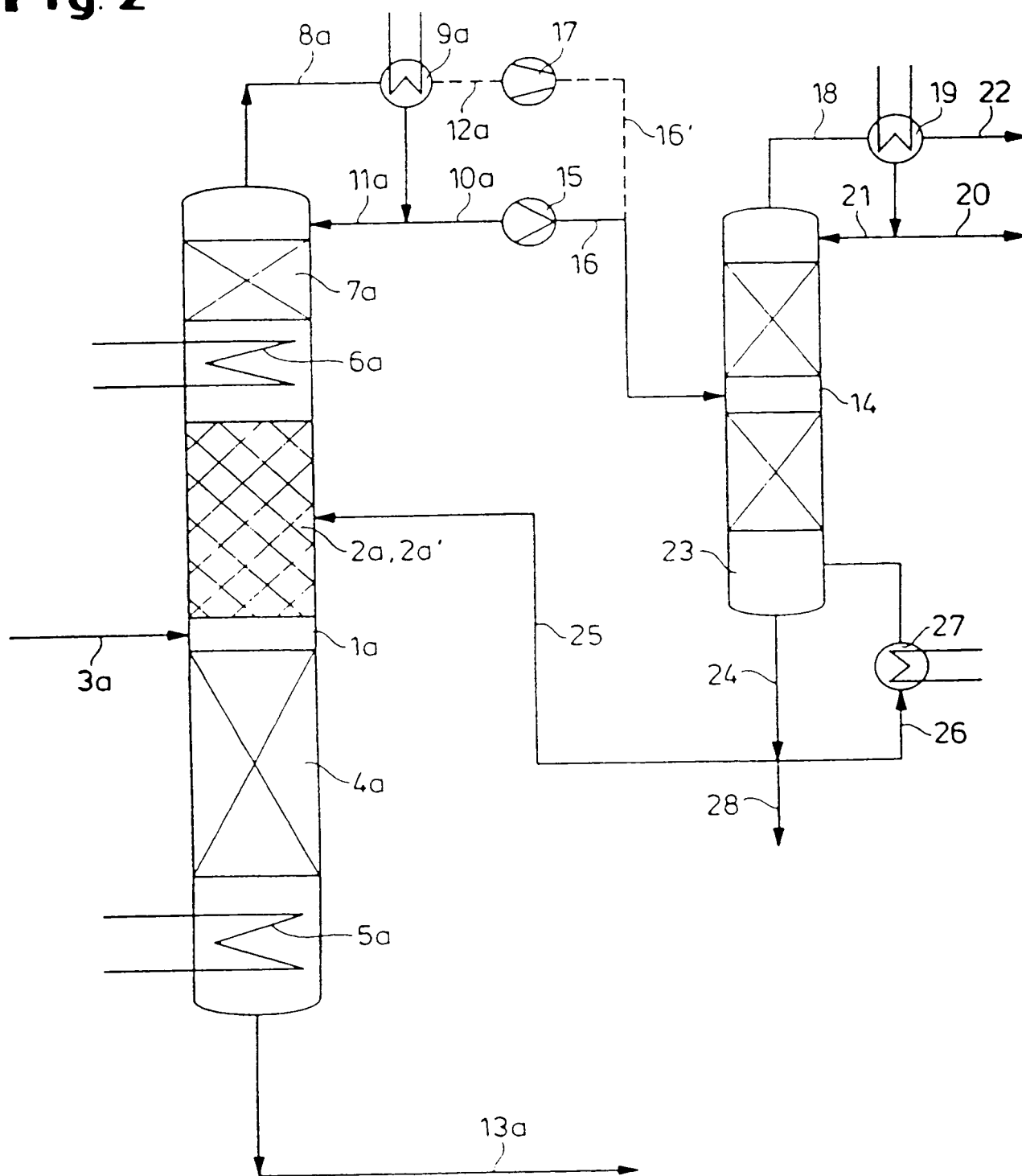
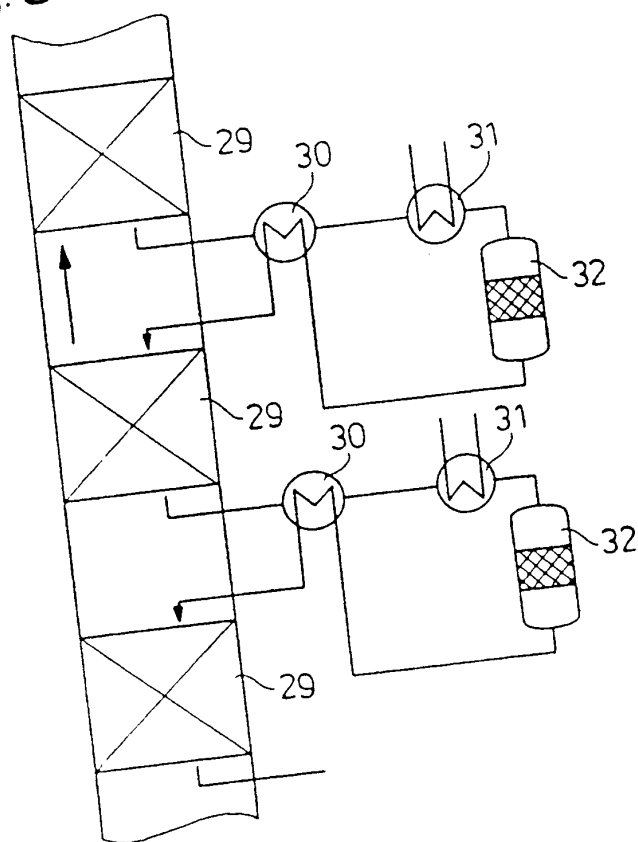
**Fig. 2**

Fig. 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C01B33/04 B01J8/02

Inte. Application No  
 PCT/EP 99/09915

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 013 (C-397), 14 January 1987 (1987-01-14) & JP 61 191513 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 26 August 1986 (1986-08-26) abstract	1,6
A	FR 2 261 977 A (UNION CARBIDE CORP) 19 September 1975 (1975-09-19) claims 5-20 figures 1-3 & DE 25 07 864 A cited in the application	1,6
A	EP 0 063 067 A (RHONE-POULENC SPEC CHIM) 20 October 1982 (1982-10-20) claims 1,5	1,6
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 April 2000

Date of mailing of the international search report

02/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 99/09915

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61191513 A	26-08-1986	JP 1779573 C JP 4071008 B	13-08-1993 12-11-1992
FR 2261977 A	19-09-1975	US 3968199 A BE 825872 A DE 2507864 A GB 1499137 A JP 50119798 A	06-07-1976 25-08-1975 28-08-1975 25-01-1978 19-09-1975
EP 0063067 A	20-10-1982	FR 2503125 A AT 5395 T CA 1164185 A DE 3260012 D JP 57209816 A US 4405590 A	08-10-1982 15-12-1983 27-03-1984 29-12-1983 23-12-1982 20-09-1983
US 4613491 A	23-09-1986	KR 8600661 B KR 8600993 B JP 1868090 C JP 60244340 A JP 1416617 C JP 61006116 A JP 62018483 B US 4701430 A	29-05-1986 26-07-1986 26-08-1994 04-12-1985 22-12-1987 11-01-1986 23-04-1987 20-10-1987
FR 2118725 A	28-07-1972	AU 465756 B AU 3650271 A BE 776794 A CA 988275 A DE 2162537 A GB 1377504 A JP 52018678 B NL 7117278 A, B, BE 784818 A US 4113845 A, B	09-10-1975 14-06-1973 16-06-1972 04-05-1976 13-07-1972 18-12-1974 23-05-1977 20-06-1972 13-12-1972 12-09-1978
EP 0093640 A	09-11-1983	FR 2526003 A DE 3364499 D JP 1405975 C JP 59054617 A JP 62012168 B	04-11-1983 21-08-1986 27-10-1987 29-03-1984 17-03-1987

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B33/04 B01J8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 013 (C-397), 14. Januar 1987 (1987-01-14) & JP 61 191513 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 26. August 1986 (1986-08-26) Zusammenfassung	1,6
A	FR 2 261 977 A (UNION CARBIDE CORP) 19. September 1975 (1975-09-19) Ansprüche 5-20 Abbildungen 1-3 & DE 25 07 864 A in der Anmeldung erwähnt	1,6
A	EP 0 063 067 A (RHONE-POULENC SPEC CHIM) 20. Oktober 1982 (1982-10-20) Ansprüche 1,5	1,6
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09915

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 61191513 A	26-08-1986	JP 1779573 C	13-08-1993
		JP 4071008 B	12-11-1992
FR 2261977 A	19-09-1975	US 3968199 A	06-07-1976
		BE 825872 A	25-08-1975
		DE 2507864 A	28-08-1975
		GB 1499137 A	25-01-1978
		JP 50119798 A	19-09-1975
EP 0063067 A	20-10-1982	FR 2503125 A	08-10-1982
		AT 5395 T	15-12-1983
		CA 1164185 A	27-03-1984
		DE 3260012 D	29-12-1983
		JP 57209816 A	23-12-1982
		US 4405590 A	20-09-1983
US 4613491 A	23-09-1986	KR 8600661 B	29-05-1986
		KR 8600993 B	26-07-1986
		JP 1868090 C	26-08-1994
		JP 60244340 A	04-12-1985
		JP 1416617 C	22-12-1987
		JP 61006116 A	11-01-1986
		JP 62018483 B	23-04-1987
		US 4701430 A	20-10-1987
FR 2118725 A	28-07-1972	AU 465756 B	09-10-1975
		AU 3650271 A	14-06-1973
		BE 776794 A	16-06-1972
		CA 988275 A	04-05-1976
		DE 2162537 A	13-07-1972
		GB 1377504 A	18-12-1974
		JP 52018678 B	23-05-1977
		NL 7117278 A,B,	20-06-1972
		BE 784818 A	13-12-1972
		US 4113845 A,B	12-09-1978
EP 0093640 A	09-11-1983	FR 2526003 A	04-11-1983
		DE 3364499 D	21-08-1986
		JP 1405975 C	27-10-1987
		JP 59054617 A	29-03-1984
		JP 62012168 B	17-03-1987





# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>LEA33294-WO</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/09915</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>14/12/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>24/12/1998</b>
Anmelder <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.  
☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---  
☐ keine der Abb.

- ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B33/04 B01J8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------------------	--	--------------------

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 013 (C-397), 14. Januar 1987 (1987-01-14) & JP 61 191513 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 26. August 1986 (1986-08-26) Zusammenfassung	1,6
---	---	-----

A	FR 2 261 977 A (UNION CARBIDE CORP) 19. September 1975 (1975-09-19) Ansprüche 5-20 Abbildungen 1-3 & DE 25 07 864 A in der Anmeldung erwähnt	1,6
---	---	-----

A	EP 0 063 067 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 20. Oktober 1982 (1982-10-20) Ansprüche 1,5	1,6
---	--	-----

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- <sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befestigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 613 491 A (JUNG IL N ET AL) 23. September 1986 (1986-09-23) ---	
A	FR 2 118 725 A (UNION CARBIDE CORP) 28. Juli 1972 (1972-07-28) ---	
A	EP 0 093 640 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 9. November 1983 (1983-11-09) -----	



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09915

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61191513 A	26-08-1986	JP 1779573 C	13-08-1993
		JP 4071008 B	12-11-1992
FR 2261977 A	19-09-1975	US 3968199 A	06-07-1976
		BE 825872 A	25-08-1975
		DE 2507864 A	28-08-1975
		GB 1499137 A	25-01-1978
		JP 50119798 A	19-09-1975
EP 0063067 A	20-10-1982	FR 2503125 A	08-10-1982
		AT 5395 T	15-12-1983
		CA 1164185 A	27-03-1984
		DE 3260012 D	29-12-1983
		JP 57209816 A	23-12-1982
		US 4405590 A	20-09-1983
US 4613491 A	23-09-1986	KR 8600661 B	29-05-1986
		KR 8600993 B	26-07-1986
		JP 1868090 C	26-08-1994
		JP 60244340 A	04-12-1985
		JP 1416617 C	22-12-1987
		JP 61006116 A	11-01-1986
		JP 62018483 B	23-04-1987
		US 4701430 A	20-10-1987
FR 2118725 A	28-07-1972	AU 465756 B	09-10-1975
		AU 3650271 A	14-06-1973
		BE 776794 A	16-06-1972
		CA 988275 A	04-05-1976
		DE 2162537 A	13-07-1972
		GB 1377504 A	18-12-1974
		JP 52018678 B	23-05-1977
		NL 7117278 A,B,	20-06-1972
		BE 784818 A	13-12-1972
		US 4113845 A,B	12-09-1978
EP 0093640 A	09-11-1983	FR 2526003 A	04-11-1983
		DE 3364499 D	21-08-1986
		JP 1405975 C	27-10-1987
		JP 59054617 A	29-03-1984
		JP 62012168 B	17-03-1987





# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09915

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description. pages 1-15, as originally filed.  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims. Nos. 1-14, as originally filed.  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19.  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the drawings. sheets/fig 1/3-3/3, as originally filed.  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims. Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings. sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/09915

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

1. Statement			
Novelty (N)	Claims	3, 4, 5, 7, 11, 12	YES
	Claims	1, 2, 6, 8, 9, 10, 13, 14	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	3, 4, 5, 7, 11, 12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

### 1) Reference is made to the following document:

D1: FR-A-2 118 725.

### 2) Novelty PCT Article 33(1) and (2)

2.1. Document D1 discloses a continuous process (page 3, lines 10-12) for producing  $\text{SiH}_4$  through catalytic disproportionation of  $\text{HSiCl}_3$  (page 2, lines 5-8). The catalyst is used in the form of a fixed bed (page 2, lines 27-31). The resulting product mix is separated by condensation at a temperature below  $-10^\circ\text{C}$  from the  $\text{SiH}_4$ , which is volatile at this temperature, and thereafter condensed in a condensation trap (page 11, line 37 to page 12, line 5, and Example 6) at a pressure of 1.8 bar (Example 1). During the process, trichlorosilane obtained from the product mix is reintroduced into the reaction column (page 10, line 20). Therefore, the requirements for novelty as laid out in PCT Article 33(1) and (2) are not fulfilled by the subject matter of Claims 1 and 2.

2.2. The arrangement disclosed in D1 contains a fixed bed



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EF 99/09915

with an immobilized catalyst and a device for condensing byproducts (at  $T = -10^{\circ}\text{C}$ ) and an end product (see 2.1). Figure 3 of D1 shows that the arrangement disclosed therein consists of an outlet for  $\text{SiH}_4$  and an outflow for  $\text{SiCl}_4$ . Therefore, the subject matter of Claim 6 can not be recognized as novel.

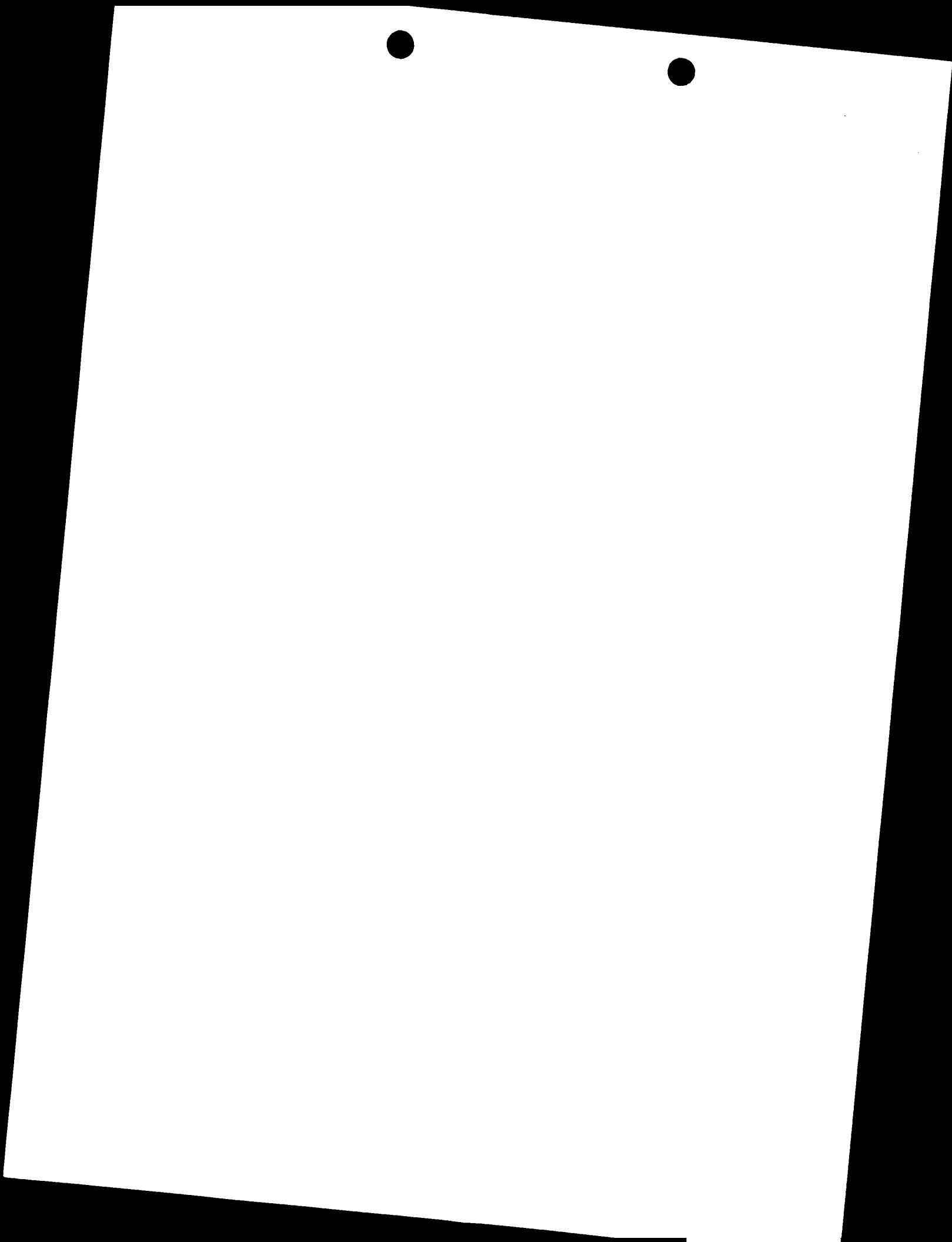
2.3. In D1, both the distillation column for separating  $\text{SiH}_4$  from chlorosilanes and the device for condensing  $\text{SiH}_4$  are arranged above the catalyst bed (Figure 3). Accordingly, the subject matter of Claims 8 and 10 can not be recognized as novel.

2.4. A purification device such as the "épurateur" (35) in Figure 3 of D1 can be regarded as a reinforcing agent for the separation of  $\text{SiH}_4$  from other gaseous mixture parts. Therefore, the subject matter of Claim 9 can not be regarded as novel.

2.5. The separation column of D1 is operated at an increased pressure of 1.8 bar. It is implicit that the gaseous product is condensed. Therefore, the subject matter of Claim 13 can not be regarded as novel.

2.6. In Figure 3 of D1, is it recognizable that branch piping (30) with  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  from the separation column (29) is recirculated back to the reactor column. Therefore, the subject matter of Claim 14 is not regarded as novel.

2.7. A process suited for producing silane with the technical process features as claimed in Claims 3-5 and an arrangement suited for producing silane with



the technical process features as claimed in Claims 7, 11, and 12 is not known from the prior art. Therefore, the subject matter of Claims 3, 4, 5, 7, 11, and 12 is regarded as novel.

**3) Inventive step (PCT Article 33(1) and (3))**

3.1. The technical problem addressed by the present application is regarded as providing a process and an arrangement for producing silane. The solution provided by the present application consists in a continuous process for solid catalyzed disproportionation of trichlorosilane to silane and a mixture of chlorosilane. The desired silane product is separated by means of condensation from the gaseous product mixture.

Document D1 is regarded as the closest prior art.

3.2. In D1, the condensation of the resulting product mixture is conducted at  $-10^{\circ}\text{C}$ , whereas in the present application the preferred temperature range claimed therefor in Claim 3 is  $-5 - 40^{\circ}\text{C}$  without specifying special pressure ratios. The boiling point is  $-111.9^{\circ}\text{C}$  for  $\text{SiH}_4$ ,  $-30.4^{\circ}\text{C}$  for  $\text{H}_3\text{SiCl}$ , and above  $+8^{\circ}\text{C}$  for all higher chlorosilanes. Therefore, it is not evident that a special technical effect, such as a special separation effect, can be observed for the claimed temperature range. The feature of the temperature range is only one of several obvious possibilities from which a person skilled in the art would choose in order to solve the problem of interest, without thereby being inventive. Therefore, the subject matter of Claims 3 and 7 does not involve an inventive step.



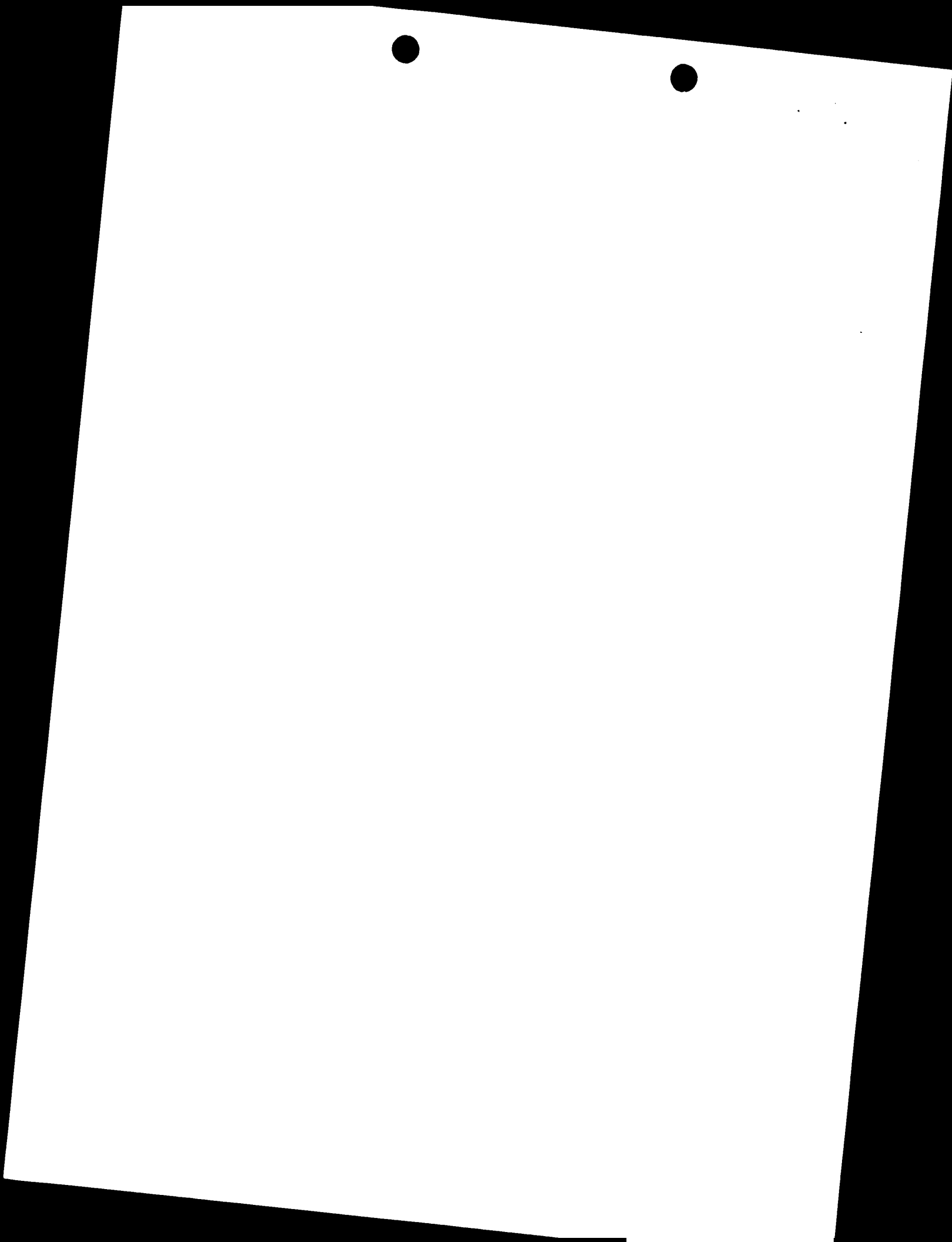


INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/09915

3.3. Document D1 discloses both conducting the process under increased pressure and recirculating chlorosilane (see 2.1). Therefore, the subject matter of Claims 4 and 5 does not involve an inventive step.

3.4. The arrangement components reinforcing agent device, condenser and separation column are arranged in an order obvious to a person skilled in the art that moreover is only a variation of the arrangement of these three components in D1. Therefore, the subject matter of Claims 11 and 12 can not be regarded as inventive.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/09915

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

- a. In independent Claims 1 and 6, the expressions "intermediately condensed" and "intermediate condenser" are vague, lack clarity, and leave the reader uncertain about the meaning of the technical features concerned. It can also not be found in the corresponding description which technical effect is achieved through said intermediate condensation (whether, for example, all product parts are condensed with the exception of  $\text{SiH}_4$  and inert gas or whether only relatively not easily volatilized parts of the product mixture are retained, for example; see description pages 2, lines 25-27, and page 4, paragraph 3, for example). Accordingly, the definition of the subject matter of these claims lacks clarity (PCT Article 6).
- b. In Claims 9, 11, and 12, the expression "reinforcing agent part" is vague, lacks clarity and leaves the reader uncertain about the meaning of the technical feature concerned. It can also not be found in the corresponding description which technical effect is achieved through said reinforcing agent part in the claimed process. Accordingly, the definition of the subject matter of this claim lacks clarity (PCT Article 6).



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/09915

## VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

- a. In the description, reference sign "7" is specified as "reinforcing agent part" (page 8, line 27, for example) yet in the table on page 15 as an intermediate condenser.
- b. The reference to Claim 15 in Claim 14 is clearly incorrect.



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

REC'D 04 APR 2001

## PCT

WIPO PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>LEA33294-WO</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP99/09915</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>14/12/1999</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>24/12/1998</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>C01B33/04</b>		
Anmelder <b>BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.</b>		

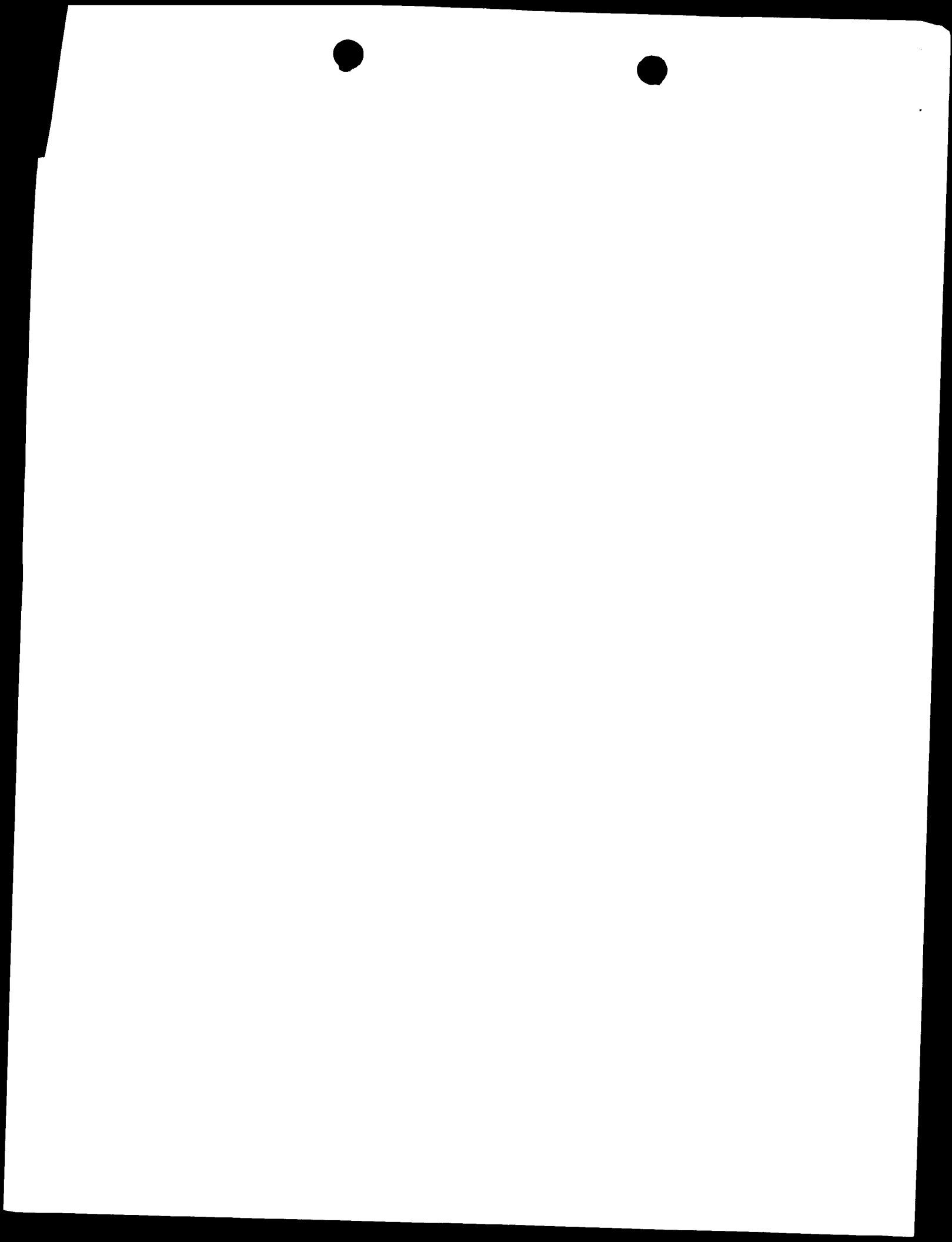
- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 7 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags <b>06/06/2000</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>30.03.2001</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter <b>Krafka, B</b> Tel. Nr. +49 89 2399 8140 





## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 01 FEB 2000	
WIPO	PCT

09/86879

## Bescheinigung

EP 99/09915

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung  
unter der Bezeichnung

"Verfahren und Anlage zur Herstellung von Silan"

am 24. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol  
C 01 B 33/04 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 22. Oktober 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Nietiedt

Aktenzeichen: 198 60 146.8

### Verfahren und Anlage zur Herstellung von Silan

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung  
5 von Silan  $\text{SiH}_4$  durch katalytisches Disproportionieren von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  zu  
 $\text{SiH}_4$  und Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$ . Gegenstand der Erfindung ist auch eine Anlage  
zur Durchführung des Verfahrens.

10  $\text{SiH}_4$  ist ein hervorragend geeignetes Ausgangsmaterial, aus dem, gegebenenfalls  
nach weiterer Reinigung, durch thermische Zersetzung sehr reines Silicium in Halb-  
leiterqualität abgeschieden werden kann. Der Bedarf an Reinst-Silicium wächst stark  
und damit der Bedarf an reinem Silan, dessen hervorragende Eignung zur Reinst-  
Silicium-Erzeugung immer mehr erkannt und genutzt wird.

15 Unter den in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Silan ist die  
Erzeugung aus Trichlorsilan durch Disproportionierung wirtschaftlich vorteilhaft.  
Bekannt ist es, daß Amine, speziell tertiäre Amine und ihre Hydrochloride und  
quartäre Ammoniumchloride, sowohl in flüssiger (DE 3 500 318) als auch in fester  
Form, z.B. an feste Träger gebunden, als Katalysatoren die Disproportionierung des  
20 Trichlorsilans in wirtschaftlich vorteilhafter Weise beschleunigen. An feste Träger  
gebundene Amine (US 4 701 430, US 5 026 533, DE 3 500 318, DE 3 311 650)  
werden vorzugsweise deshalb eingesetzt, weil damit der Eintrag von verunreinigen-  
den Aminen in die reagierende gasförmig-flüssige Silan-Chlorsilan-Phase vermieden  
werden kann.

25 Die in einigen anderen beschriebenen Verfahren gewählten flüssigen Katalysatoren  
haben den Nachteil, daß sie über die Zeit langsam aus dem Reaktionsteil ausgetragen  
werden, da sie niemals vollständig von den Reaktionsprodukten abgetrennt werden  
können. Die mitgeschleppten Katalysatormengen führen in nachfolgenden Ver-  
30 fahrensschritten oder in einem Kreislaufsystem auch in vorgeschalteten Verfahrensschritten zu Problemen, weil sie sich an bestimmten Stellen des Systems sammeln

**I. Grundlage des Berichts**

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

**Beschreibung, Seiten:**

1-15                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-14                      ursprüngliche Fassung

**Zeichnungen, Blätter:**

1/3-3/3                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09915

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	3,4,5,7,11,12
	Nein: Ansprüche	1,2,6,8,9,10,13,14
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	3,4,5,7,11,12
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt

## VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
siehe Beiblatt

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
siehe Beiblatt



**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1) Es wird auf folgendes Dokument verwiesen:**

D1: FR-A-2 118 725

**2) Neuheit - Artikel 33 (1) und (2) PCT**

2.1. D1 offenbart ein kontinuierliches Verfahren (Seite 3 Zeilen 10-12) zur Herstellung von  $\text{SiH}_4$  durch katalytische Disproportionierung von  $\text{HSiCl}_3$  (Seite 2 Zeilen 5-8). Der Katalysator wird in Form eines Feststoffbettes eingesetzt (Seite 2 Zeilen 27-31). Das entstehende Produktgemisch wird bei einer Temperatur unterhalb von  $-10^\circ\text{C}$  durch Kondensation von dem bei dieser Temperatur flüchtigen  $\text{SiH}_4$  abgetrennt und dieses anschließend in einer Kühlfalle kondensiert (Seite 11 Zeile 37 - Seite 12 Zeile 5 und Beispiel 6), der Druck hierbei beträgt 1,8 bar (Beispiel 1). Im Laufe des Verfahrens wird mit dem Produktgemisch erhaltenes Trichlorsilan in die Reaktionskolonne rückgeführt (Seite 10 Zeilen 20). Daher sind für den Gegenstand von Anspruch 1 und 2 die Voraussetzungen für Neuheit entsprechend Artikel 33 (1) und (2) PCT nicht erfüllt.

2.2. Die in D1 offenbarte Anlage enthält ein Festbett mit immobilisiertem Katalysator und eine Vorrichtung zur Kondensation von Nebenprodukten (bei  $T = -10^\circ\text{C}$ ) und Endprodukt (s. 2.1). In Abbildung 3 von D1 ist dargestellt, daß die dort offenbarte Anlage einen Abzug für  $\text{SiH}_4$  und einen Abfluß für  $\text{SiCl}_4$  enthält. Daher kann für den Gegenstand von Anspruch 6 Neuheit nicht anerkannt werden.

2.3. Sowohl die Destillationskolonne zum Abtrennen von  $\text{SiH}_4$  von Chlorsilanen als auch die Vorrichtung zum Kondensieren von  $\text{SiH}_4$  sind in D1 oberhalb des Katalysatorbettes angeordnet (Abbildung 3). Damit kann für den Gegenstand von Ansprüchen 8 und 10 Neuheit nicht anerkannt werden.

2.4. Eine Reinigungsvorrichtung wie der "épurateur" (35) in Abbildung 3 von D1 kann





als Verstärker der Trennung von  $\text{SiH}_4$  von anderen gasförmigen Gemischanteilen angesehen werden. Damit kann für den Gegenstand von Anspruch 9 Neuheit nicht anerkannt werden.

2.5. Die Trennkolonne von D1 wird bei einem erhöhten Druck von 1,8 bar betrieben. Es ist implizit, daß das gasförmige Produkt komprimiert wird. Der Gegenstand von Anspruch 13 wird daher nicht als neu betrachtet.

2.6. In Abbildung 3 von D1 kann man erkennen, daß von der Trennkolonne (29) eine Zweigleitung (30) mit  $\text{H}_2\text{SiCl}_2$  wieder in die Reaktorkolonne rückgeführt wird. Der Gegenstand von Anspruch 14 wird daher nicht als neu betrachtet.

2.7. Ein Verfahren geeignet zur Herstellung von Silan mit den technischen Verfahrensmerkmalen wie beansprucht in den Ansprüchen 3-5 und eine Anlage geeignet zur Herstellung von Silan mit den technischen Verfahrensmerkmalen wie beansprucht in den Ansprüchen 7, 11 und 12 ist aus dem Stand der Technik nicht bekannt. Der Gegenstand der Ansprüche 3, 4, 5, 7, 11 und 12 wird daher als neu betrachtet.

### **3) Erfinderische Tätigkeit - Artikel 33 (1) und (3) PCT**

3.1. Das der vorliegenden Anmeldung zugrundeliegende technische Problem wird als das zur Verfügung stellen eines Verfahrens und einer Anlage zur Herstellung von Silan betrachtet. Die in der vorliegenden Anmeldung dargelegte Lösung besteht in einem kontinuierlichen Verfahren zur feststoffkatalysierten Disproportionierung von Trichlorsilan zu Silan und einem Gemisch von Chlorsilanen. Das gewünschte Produkt Silan wird durch Kondensation aus dem gasförmigen Produktgemisch abgetrennt.

Als nächstliegendes Dokument wird D1 betrachtet.

3.2. Die Kondensation des entstehenden Produktgemisches wird in D1 bei  $-10^\circ\text{C}$  durchgeführt, während in der vorliegenden Anmeldung hierfür in Anspruch 3 als bevorzugter Temperaturbereich  $-5 - 40^\circ\text{C}$  beansprucht wird, ohne daß besondere Druckverhältnisse gegeben sind. Die Siedepunkte liegen für  $\text{SiH}_4$  bei  $-111,9^\circ\text{C}$ , für  $\text{H}_3\text{SiCl}$  bei  $-30,4^\circ\text{C}$  und für alle höheren Chlorsilane über  $+8^\circ\text{C}$ . Es ist daher nicht erkenntlich, daß für den beanspruchten Temperaturbereich ein besonderer tech-



nischer Effekt, z.B. eine besondere Trennwirkung, zu beobachten wäre. Bei dem Merkmal des Temperaturbereiches scheint es sich daher nur um eine Auswahl aus mehreren naheliegenden Möglichkeiten zu handeln, aus denen der Fachmann ohne erfinderisches Zutun auswählen würde, um die gestellte Aufgabe zu lösen. Der Gegenstand der Ansprüche 3 und 7 beruht daher nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit.

3.3. In D1 sind sowohl die Durchführung des genannten Verfahrens bei erhöhtem Druck als auch die Rückführung von Chlorsilan offenbart (s. 2.1). Der Gegenstand der Ansprüche 4 und 5 beruht daher nicht auf einer erfinderischen Tätigkeit.

3.4. Die Anlagenkomponenten Verstärkereinrichtung, Kondensator und Trennkolonnen werden in einer für einen Fachmann naheliegenden Reihenfolge angeordnet, die zudem lediglich eine Variation der Anordnung dieser drei Komponenten in D1 darstellt. Für den Gegenstand der Ansprüche 11 und 12 kann daher keine erfinderische Tätigkeit anerkannt werden.

#### **Zu Punkt VII**

##### **Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

- a. Das Bezugszeichen "7" wird in der Beschreibung als "Verstärkerteil" (z.B. Seite 8 Zeile 27), in der Tabelle auf Seite 15 jedoch als Zwischenkondensator aufgeführt.
- b. In Anspruch 14 ist der Bezug auf Anspruch 15 offensichtlich falsch.

#### **Zu Punkt VIII**

##### **Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

- a. Die in den unabhängigen Ansprüchen 1 und 6 benutzten Ausdrücke "zwischenkondensiert" bzw. "Zwischenkondensator" sind vage und unklar und lassen den Leser über die Bedeutung des betreffenden technischen Merkmals im Ungewissen. Auch aus der zugehörigen Beschreibung ist nicht zu entnehmen, welcher technische Effekt bei der genannten Zwischenkondensation bewirkt wird (ob z.B. alle Produktanteile mit Ausnahme von  $\text{SiH}_4$  und Inertgas kondensiert werden, oder ob z.B. lediglich relativ schwerflüchtige Teile des Produktgemisches zurück-



gehalten werden; vgl. Beschreibung beispielsweise Seite 2 Zeilen 25-27 und Seite 4 Abschnitt 3). Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieser Ansprüche nicht klar ist (Artikel 6 PCT).

- b. Der in den Ansprüchen 9, 11 und 12 benutzte Ausdruck "Verstärkerteil" ist vage und unklar und läßt den Leser über die Bedeutung des betreffenden technischen Merkmals im Ungewissen. Auch aus der zugehörigen Beschreibung ist nicht zu entnehmen, welchen technischen Effekt das genannte Verstärkerteil bei dem beanspruchten Prozeß bewirkt. Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieser Ansprüche nicht klar ist (Artikel 6 PCT).



- (1) apparativ einstufig ist, also Silan und Siliciumtetrachlorid als gewünschte, angereicherte Produkte von verschiedenen Stellen des gleichen Apparates zu entnehmen gestattet, das also mit vergleichsweise geringem apparativen Aufwand und reduziertem Energieeinsatz auskommt, daß es
- 5 (2) die Produkte Silan (in Konzentrationen zwischen 96 bis 98 %  $\text{SiH}_4$ ) und Siliciumtetrachlorid (in Konzentrationen z.B. zwischen 70 bis 80 %  $\text{SiCl}_4$ ) in vergleichsweise hoher Konzentration zu erzeugen gestattet, ohne weitere Hilfsaggregate zu benötigen, daß es
- 10 (3) dank des festen unlöslichen Katalysators (im weiteren katalytisch wirksamer Feststoff genannt) nur minimalen Eintrag von Verunreinigungen aus dem Katalysator in die Reaktionsmischung aufweist und im Vergleich zu den flüssigen löslichen Katalysatoren einen deutlich geringeren Trennaufwand für die Abtrennung der Katalysatoren erfordert und auch die Ansammlung von
- 15 flüchtigen, flüssigen Katalysatoren an bestimmten Kolonnenteilen strikt vermeidet und daß es
- (4) durch das Prinzip der Reaktivrektifikation den Energieaufwand für die Trennung der in den einzelnen Gleichgewichtsstufen der Disproportionierung
- 20 entstehenden Silane oder Chorsilane minimiert.
- Allerdings besteht ein schwerwiegender Nachteil dieses in der DE 2 507 864 beschriebenen Verfahrens darin, daß der für die Trennung der Silane oder Chlorsilane aufgewendete Energiebetrag vollständig auf einem den Kondensationstemperaturen
- 25 entsprechenden sehr niedrigen Temperaturniveau abgeführt werden muß. Am Kopf der Kolonne muß nach DE 2 507 864 nämlich eine Temperatur unterhalb der Kondensationstemperatur von Monochlorsilan  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  eingestellt werden und im Bereich des Einlaufs von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  eine Temperatur, die die Verdampfung des
- 30 Trichlorsilans ermöglicht. Somit wird die zur Verdampfung der verschiedenen Chlorsilane und des Silans in den einzelnen Abschnitten der Kolonne erforderliche Energie

5 letztlich bei einer Temperatur unterhalb der Kondensationstemperatur des Monochlorsilans abgeführt, also unterhalb von  $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $-120^{\circ}\text{C}$ . Nun ist die Wärmeabfuhr auf niedrigem Temperaturniveau bekanntermaßen aufwendig und mit zusätzlichem Energieverbrauch verbunden und zwar zunehmend, je niedriger die Temperatur des Kühlmediums einzustellen ist.

10 Aufgabe der Erfindung ist es, ein kontinuierliches Verfahren sowie eine Anlage zur Herstellung von Silan durch katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan zu Silan und Siliciumtetrachlorid anzugeben, bei dem die Disproportionierung reaktiv/destillativ an katalytisch wirkenden Feststoffen abläuft und Silan und Siliciumtetrachlorid in vergleichsweise hoher Konzentration gewonnen werden und der für die Trennung der disproportionierten Produkte und deren Kondensation erforderliche Aufwand minimiert ist. Die Wärmeabfuhr soll im wesentlichen bei einem Temperaturniveau erfolgen, bei dem Kühlmittel mit einer Temperatur die ohne hohen Aufwand erreichbar ist, einsetzbar sind, und der apparative und energetische Aufwand zur Kälteerzeugung für die Wärmeabfuhr zur Kondensation der Produkte soll reduziert werden.

20 Es wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von  $\text{SiH}_4$  durch katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  zu  $\text{SiH}_4$  und Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  in einem reaktiv/destillativen Reaktionsbereich mit Katalysatorbett aus katalytisch wirkendem Feststoff, in das  $\text{SiHCl}_3$  eingeführt wird und woraus im Katalysatorbett erzeugtes leichter siedendes  $\text{SiH}_4$ -haltiges Produkt abgeführt und in einem Kopfkondensator kondensiert und als Endprodukt abgeführt wird, und in dem als schwerer siedendes Sumpfprodukt  $\text{SiCl}_4$  gebildet wird, geschaffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das im Katalysatorbett unter einem Druck von 1 bis 50 bar erzeugte leichter siedende Produktgemisch bei einer Temperatur im Temperaturbereich von  $-25^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  zwischenkondensiert und das dabei nicht kondensierte  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch im Kopfkondensator kondensiert wird.

30



Geeignete katalytisch wirksame Feststoffe sind bekannt und auch in der DE 2 507 864 beschrieben. Es sind beispielsweise solche Feststoffe, die an einem Gerüst aus Polystyrol, vernetzt mit Divinylbenzol, Amino- oder Alkylenamino-Gruppen wie Dimethylamino-, Diethylamino-, Ethylmethylamino-, Di-n-propylamino-, Di-i-propylamino-, Di-2-chlorethylamino-, Di-2-Chlorpropylamino-Gruppen und deren Hydrochloride oder aber die durch Methylierung, Ethylierung, Propylierung, Butylierung, Hydroxyethylierung oder Benzylierung und daraus gebildete Trialkylammonium-Gruppen mit Chlorid als Gegenion enthalten. Selbstverständlich können im Fall quartärer Ammoniumsalze oder protonierter Ammoniumsalze auch katalytisch wirksame Feststoffe mit anderen Anionen, z.B. Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Bicarbonat u.a. in das erfindungsgemäße Verfahren eingeführt werden, eine Umwandlung in die Chloridform ist unter den Reaktionsbedingungen mit der Zeit aber unvermeidbar, was auch für organische Hydroxygruppen gilt.

Ebenso sind geeignet Feststoffe, die aus einem Polyacrylsäure-Gerüst, speziell einem Polyacrylamid-Gerüst bestehen, das z.B. über eine Alkylgruppe Trialkylbenzylammonium gebunden hat.

Eine andere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Gruppe katalytisch wirksamer Feststoffe sind solche, die an einem Polystyrol-Gerüst, vernetzt mit Divinylbenzol, Sulfonat-Gruppen angebunden haben, denen als Kationen tertiäre oder quartäre Ammoniumgruppen gegenüberstehen.

Im Regelfall sind makroporöse oder mesoporöse Austauscherharze besser als Gelharze geeignet. Weitere geeignete katalytisch wirksame Feststoffe sind solche, die auf einem festen anorganischen Gerüst wie Kieselsäure oder Zeolith angebundene organische Aminogruppen der obengenannten Art, z.B. solche mit einer 3-Siloxypropyldimethylamino-Gruppe, tragen (US 4 701 430). Die geeigneten, katalytisch wirksamen Feststoffe werden üblicherweise in Perlform eingesetzt.

Verschiedene geeignete Aktivierungs- und Vorbehandlungsmethoden für diese Katalysatoren sind in der Literatur beschrieben.

5 In vorteilhafter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch zur Konzentrationserhöhung des  $\text{SiH}_4$  noch vor Kondensation des  $\text{SiH}_4$ -Endprodukts von im Gemisch enthaltenen schwerer siedenden Chlorsilanen getrennt. Die Trennung erfolgt bevorzugt bei einem gegenüber der Zwischenkondensation erhöhtem Druck, so daß die Konzentration des  $\text{SiH}_4$  bei höherem  
10 Temperaturniveau zu erreichen ist und somit bei höherer  $\text{SiH}_4$ -Konzentration eine geringere Produktmenge zu kondensieren ist. Beim Trennen erhaltenes Chlorsilan wird zweckmäßig in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich zurückgeführt.

Die Erfindung und weitere Ausgestaltungen der Erfindung werden nachfolgend anhand von Anlagen zur Durchführung des Verfahrens und entsprechenden Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Zeichnung zeigt im einzelnen:  
15

Figur 1      Anlage zur Gewinnung von Silan mit reaktiv/destillativem Reaktionsbereich, mit Zwischenkondensator und integriertem Verstärkerteil und einem dem Verstärkerteil nachgeschaltetem externen Kopfkondensator zur Kondensation von Silan;  
20

Figur 2      Anlage zur Gewinnung von Silan mit reaktiv/destillativem Reaktionsbereich, mit Zwischenkondensator und integriertem Verstärkerteil, einem dem Verstärkerteil nachgeschalteten externen Kondensator, diesem nachgeschalteter Trennkolonne und an der Trennkolonne angeschlossenen Kopfkondensator zur Kondensation von Silan.  
25

Figur 3      Ausführung mit extern angeordneten Reaktoren.

30 In Figur 1 ist ein Fließschema einer Anlage zur kontinuierlichen Gewinnung von Silan  $\text{SiH}_4$  dargestellt, die eine im wesentlichen senkrecht stehende Reaktions-

führt. Im Ausführungsbeispiel nach Figur 1 ist der Verstärkerteil 7 oberhalb des Zwischenkondensators 6 eingesetzt und in die Reaktionskolonne 1 integriert. Der Verstärkerteil kann aber auch außerhalb der Reaktionskolonne angeordnet sein. Das aus dem Verstärkerteil 7 abziehende Produktgemisch wird schließlich vom Kopf der Reaktionskolonne über einen Abzug 8 in einen Kopfkondensator 9 geleitet, dort niedergeschlagen und als erhaltenes  $\text{SiH}_4$ -Endprodukt über eine  $\text{SiH}_4$ -Produktleitung 10 flüssig abgeführt. Ein Teil des gewonnenen  $\text{SiH}_4$  wird über eine Zweigleitung 11 zum Kopf der Reaktionskolonne 1 zurückgeführt. Die Zweigleitung 11 mündet in die Kolonne oberhalb des Verstärkerteils 7.

Im Kopfkondensator 9 bei Kondensation des  $\text{SiH}_4$  als Rest anfallende inerte Gasanteile werden vom Kopfkondensator über eine Inertgasleitung 12 abgezogen.

Erfindungsgemäß wird im Ausführungsbeispiel nach Figur 1 nach Kondensation des am Kopf der Reaktionskolonne 1 abgezogenen Produkts im Kopfkondensator 9 Silan in einer Konzentration von  $>70\%$ , bevorzugt  $>90\%$ , besonders bevorzugt  $>98\%$  gewonnen. Dabei erfolgt nach Disproportionierung von  $\text{SiHCl}_3$  im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 2 eine Zwischenkondensation des vom Reaktionsbereich zum Kopf der Reaktionskolonne 1 hin strebenden leichter siedenden  $\text{SiH}_4$ -haltigen Produktes. Statt eines Zwischenkondensators, wie im Ausführungsbeispiel, lassen sich auch mehrere Zwischenkondensatoren übereinander einsetzen. Der oder die Zwischenkondensatoren 6 arbeiten bei Temperaturen, bei denen die Abführung der Kondensationswärme mit einem Kühlmedium noch zwischen  $-25^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  möglich ist, bevorzugt zwischen  $-5^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$ , so daß nur ein anteiliger wesentlich kleinerer, nicht kondensierter Teil des  $\text{SiH}_4$ -haltigen Produktgemisches einem mit normalen Einbauten für die Destillation wie Böden und Packungen ausgestatteten Verstärkerteil 7 zugeführt werden muß, und nur der aus dem Verstärkerteil abziehende Gasanteil ist schließlich im Kopfkondensator 9 bei sehr tiefen Temperaturen zu kondensieren.

kolonne 1 mit einem reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 2 zur katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  aufweist. Die Disproportionierung im Reaktionsbereich 2 erfolgt in einem Katalysatorbett 2', das aus einer für die Disproportionierungsprodukte durchströmbaren Schüttgutschicht aus Festkörpern aus katalytisch wirksamen Feststoffen besteht. Statt einer Schüttgutschicht können im Reaktionsbereich auch gepackte Katalysatorkörper vorgesehen sein. Als katalytisch wirksame Feststoffe werden bevorzugt in der DE 2 507 864 beschriebene Feststoffe eingesetzt, wie sie oben angegeben sind.

Das  $\text{SiHCl}_3$  wird der Reaktionskolonne 1 über einen Zulauf 3 zugeführt, der in die Kolonne an geeigneter Stelle mündet. Im Reaktionsbereich 2 wird durch Disproportionierung von  $\text{SiHCl}_3$  ein  $\text{SiH}_4$ -haltiges, im Reaktionsbereich aufsteigendes Produktgemisch, und ein  $\text{SiCl}_4$  enthaltendes, im Reaktionsbereich abströmendes Kondensat gebildet.

Das aus dem Reaktionsbereich austretende  $\text{SiCl}_4$  enthaltende Kondensat wird in der Reaktionskolonne 1 in einen unterhalb des reaktiv/destillativen Reaktionsbereichs 2 angeordneten destillativen Abtriebsteil 4 eingeführt, unter dem sich dann ein Sumpfverdampfer 5 befindet, aus dem als Sumpfprodukt Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  über einen Abfluß 13 abfließt. Über den Wärmetauscher 5 erfolgt der erforderliche Wärmeeintrag in die Reaktionskolonne zur Disproportionierung von  $\text{SiHCl}_3$ .

Für das im Reaktionsbereich 2 aufsteigende  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch ist oberhalb des Reaktionsbereichs ein Zwischenkondensator 6 vorgesehen, in dem durch Teilkondensation von schwerer siedenden Komponenten bei einer Temperatur zwischen  $-25^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $-5^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$ , die Konzentration von  $\text{SiH}_4$  im Produktgemisch erhöht wird. Die Kondensationswärme wird von einem den Zwischenkondensator 6 durchströmenden Kühlmedium abgeführt. Die im Zwischenkondensator 6 nicht kondensierten, leichter siedenden Produktanteile werden zur weiteren Konzentrationserhöhung in einen dem Zwischenkondensator in Strömungsrichtung der aufsteigenden Produktanteile nachgeschalteten Verstärkerteil 7 zuge-

Der Verstärkerteil 7 samt zugehörigem Kopfkondensator 9 kann auch außerhalb der Reaktionskolonne 1 extern angeordnet sein.

Bei den üblicherweise angewendeten Drücken von 1 bis 50 bar, bevorzugt 1 bis 10 bar, und den gewünschten Reinheiten des Silanprodukts ist der Kopfkondensator 9 unterhalb der Kondensationstemperaturen von  $< -40^{\circ}\text{C}$ , meist sogar unter  $< -60^{\circ}\text{C}$  zu betreiben. Durch die Installation rein destillativer Trennabschnitte vor Kondensation des Silan-Endprodukts und das Anordnen eines destillativen Abtriebsteils 4 oberhalb des Sumpfverdampfers 5 wird die eingetragene Energie mehrfach genutzt, und zwar (1) zur Reinigung und Konzentrierung des Silans im Verstärkerteil 7, (2) zur ständigen destillativen Entfernung der bezogen auf die jeweiligen lokalen apparativen Verhältnisse leichter siedenden Zwischenprodukte bzw. Produkte und damit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 2, und (3) zur Reinigung des  $\text{SiCl}_4$  im unteren Teil der Reaktionskolonne. Durch den destillativen Abtriebsteil 4 und die dadurch mögliche Reinigung des am Sumpf entnommenen  $\text{SiCl}_4$  entsteht ein weiterer Vorteil gegenüber dem aus DE 2 507 864 bekannten Verfahren, weil eine nachfolgende Kolonne zur Reinigung des  $\text{SiCl}_4$  entfallen kann und somit auch für diesen Verfahrensschritt erforderliche Energie eingespart wird.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel ist in Figur 2 dargestellt. Bei diesem Beispiel entspricht die Reaktionskolonne 1a in ihrem Aufbau weitgehend der Ausbildung der Reaktionskolonne 1 nach Figur 1. Alle Apparateile, die analog den Teilen nach Figuren 1 und 2 gestaltet sind, werden deshalb mit gleichen Bezugszeichen, jedoch zur Unterscheidung jeweils mit angefügtem Index "a" angegeben.

Die Trennkolonne 14 ist beim Ausführungsbeispiel nach Figur 2 einem Kondensator 9a nachgeschaltet, der zwischen Verstärkerteil 7a und Trennkolonne 14 angeordnet ist. Im Kondensator 9a wird das aus dem Verstärkerteil 7a über den Abzug 8a abströmende, nicht kondensierte  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch vor Eintritt in die Trennkolonne 14 zumindest zu einem Teil kondensiert, so daß in die Trennkolonne

14 ein an  $\text{SiH}_4$  höher aufkonzentriertes Produktgemisch eingeführt wird. Vom im Kondensator 9a erzeugten Kondensat wird ein Teil über eine Zweigleitung 11a in die Reaktionskolonne 1a oberhalb ihres Verstärkerteils 7a zurückgeführt. Der übrige Teil des Kondensats wird von einer Flüssigkeitspumpe 15 komprimiert und in einer Druckleitung 16 zur Trennkolonne 14 geführt. Wird im Kondensator 9a nur ein Teil des vom Verstärkerteil 7a abziehenden Produktgemisches kondensiert, wird der Rest über einen Abzug 12a mittels eines Kompressors 17 abgesaugt und komprimiert über eine Druckleitung 16' in die Trennkolonne 14 eingeleitet. Alternativ kann der Strom 12a auch einer Aufarbeitung zugeführt werden.

Vom Kopf der Trennkolonne 14 führt ein Abzug 18 zu einem Kopfkondensator 19, aus dem das gewonnene kondensierte Silan in einer  $\text{SiH}_4$ -Produktleitung 20 abgeführt wird. Ein Teil des flüssigen Silans wird in einer Zweigleitung 21 zurück in die Trennkolonne 14 geleitet. Im Kopfkondensator anfallende Inertgase strömen über eine Inertgasleitung 22 ab.

Vom Sumpf 23 der Trennkolonne 14 wird das Sumpfprodukt der Trennkolonne über einen Sumpfabzug 24 abgeführt. Ein Teil des Sumpfprodukts fließt über die Zweigleitung 25 in die Reaktionskolonne 1a zurück, ein weiterer Teil wird über eine Rückführung 26 nach Verdampfung im Wärmetauscher 27 in den Sumpfbereich der Trennkolonne 14 zurückgeführt, ein weiterer Teil kann zur Ausschleusung von Verunreinigungen ganz aus der Anlage entnommen werden (28).

Im Ausführungsbeispiel nach Figur 2 wird zur Erhöhung der Kondensationstemperatur im Kondensator 9a und zur weiteren Absenkung der bei sehr niedriger Temperatur abzuführenden Kondensationsenergie durch Minderung der Rücklaufmenge gegenüber dem Ausführungsbeispiel nach Figur 1 und vollständiges oder teilweises Kondensieren im Kondensator 9a ein flüssiges oder gasförmiges Kopfprodukt mit geringerer Silanreinheit zwischen 25 % bis 90 % erzeugt. Dieses Kopfprodukt wird dann zur weiteren Reinigung in der nachgeschalteten Trennkolonne 14 getrennt, wobei ein gleicher oder vorzugsweise höherer Druck als in der Reaktionskolonne 1a.

- vorzugsweise 15 bar bis 100 bar, eingestellt ist, so daß die Trennkolonne 14 folglich bei höheren Temperaturen, bezogen auf gleiche Zusammensetzung, arbeitet als die Reaktionskolonne 1a. Auch bei dieser Variante kann das Sumpfprodukt der getrennt stehenden Trennkolonne 14 abhängig von den gewählten Betriebsbedingungen große Anteile Trichlorsilan, Dichlorsilan und Monochlorsilan enthalten. Das Sumpfprodukt wird über die am Abzug 24 angeschlossene Zweigleitung 25 ganz oder teilweise in die Reaktionskolonne 1a zurückgeführt. Durch Ausschleusen eines Teilstroms können gegebenenfalls Verunreinigungen aus dem System entfernt werden (28).
- Die Zulaufmenge oder die Zulaufmengen in die Reaktionskolonne über die Zuleitungen 3, 3a und 25, werden gegebenenfalls nach Vorreaktion in einem Vorreaktor in Abhängigkeit von der jeweiligen Zusammensetzung in den Abtriebsteil 4, 4a oder zwischen reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen 2, 2a und Abtriebsteil oder in die reaktiv-destillative Reaktionszone oder in den Zwischenkondensator 6, 6a geführt.
- Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken von 1 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 10 bar, besonders bevorzugt 2,8 bis 5 bar, im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich mit katalytisch wirksamen Feststoffen betrieben. Mit den Drücken werden die Temperaturen im System beeinflusst. Die Temperaturen in demjenigen Abschnitt des reaktiv/destillativen Reaktionsteils, in dem die Disproportionierung stattfindet, liegen zwischen 30°C und 180°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 110°C. Die jeweils einzustellende Temperatur richtet sich nach dem Stabilitätsbereich der eingesetzten katalytisch wirksamen Feststoffe.
- Nachteil der früher beschriebenen Verfahren zur destillativen Abtrennung von reinem Silan bei überlagerter Reaktion ist die große Wärmemenge, die bei der Kondensationstemperatur des Silans bei gegebenem Druck, also z.B. bei -50°C bis -120°C abgeführt werden muß. Die Kondensation bei diesen Temperaturen ist, wie bereits erläutert, wirtschaftlich sehr ungünstig. Die bei Betrieb ohne Zwischenkondensator abzuführende Wärmemenge liegt in der gleichen Größenordnung wie die am Sumpf der Reaktionskolonne zugeführte Wärmemenge und die für die Wärme-

abfuhr aufzubringenden Kosten dürften somit die Kosten für den Wärmeeintrag im allgemeinen deutlich übersteigen. Dies wird durch die erfindungsgemäße Zwischenkondensation größtenteils vermieden. Beispielsweise läßt sich schon bei Verwendung eines 25°C warmen Kühlmediums für die Zwischenkondensation zur Abkühlung des oberhalb des Zwischenkondensators bzw. oberhalb der Zwischenkondensatoren austretenden Gasstromes auf 40°C in Abhängigkeit vom Systemdruck 60 % bis 97 % der Kondensationswärme abführen, so daß nur noch 3 % bis 40 % der Kondensationswärme bei Kondensationstemperatur des Silans abgeführt werden müssen. Dennoch gelingt bereits oberhalb des Zwischenkondensators in einer direkt aufgesetzten und/oder in einer getrennten aufgestellten Trennkolonne eine Reinigung des Silans auf vorzugsweise mehr als 90 %  $\text{SiH}_4$ , besonders bevorzugt mehr als 98 %  $\text{SiH}_4$ , wobei der zur Kondensation des Silans geeignete Kondensator am Kopf der Trennkolonne mit einer Kühlmitteltemperatur unterhalb der Kondensationstemperatur des Silans betrieben wird.

Durch die Zwischenkondensation bleiben die Verhältnisse innerhalb der Reaktionszonen im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich gegenüber einer Reaktionskolonne ohne Zwischenkondensator im wesentlichen unverändert, so daß entstehende Zwischenprodukte und Produkte weiterhin ausreichend effektiv nach ihrem Entstehen destillativ abgetrennt werden können. Nur oberhalb des Zwischenkondensators sind die Dampf- und Flüssigkeitsströme gegenüber dem restlichen System deutlich reduziert. Sie reichen aber aus, um die im Vergleich zum Sumpfprodukt der Reaktionskolonne, dem  $\text{SiCl}_4$ , geringen Mengen an Silan, welches deutliche Siedepunktunterschiede zu den restlichen Komponenten aufweist, in einer aufgesetzten oder getrennten Trennkolonne bis auf Reinheiten von >50 %, besonders bevorzugt >98 % aufzukonzentrieren.

Als Einbauten werden in der erfindungsgemäßen Anlage in den Reaktionskolonnen vorzugsweise solche verwendet, die einen intensiven Stoffaustausch zwischen Gas- und Flüssigphase gewährleisten und gleichzeitig einen intensiven Kontakt zum festen Katalysator erlauben. Aufgrund der Kombination von Stoffübergang und Reaktion



wird im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich durch die schnelle Abtrennung entstehender Produkte ein ausreichender Abstand vom jeweiligen chemischen Reaktionsgleichgewicht gewährleistet, so daß die Reaktion stets mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit verläuft. Beispiele für solche Kolonneneinbauten sind Böden, Packungen oder Füllkörper zum Einbringen heterogener Katalysatoren, wie sie z.B. in folgenden Druckschriften beschrieben sind: EP 670 178, EP 461 855, US 5 026 459, US 4 536 373, WO 94/08681, WO 94/08682, WO 94/08679, EP 470 655, WO 97/26971, US 5 308 451, EP 755 706, EP 781 829, EP 428 265, EP 448 884, EP 640 385, EP 631 813, WO 90/02603, WO 97/24174, EP 665 041, EP 458 472, EP 476 938 und deutsches Gebrauchsmuster 298 07 007.3. Es ist aber auch möglich, den festen Katalysator als solchen oder in einer agglomerierten Form auf Destillationsböden auszubreiten. Im Verfahren werden die Verweilzeit, das Katalysatorvolumen und die destillative Trennwirkung im Reaktionsbereich auf die Reaktionskinetik und die Stoffübergangskinetik abgestimmt, wobei das Optimum der Parameter stark von den Randbedingungen wie z.B. vom gewählten Katalysator, dem Stoffsystem und den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen abhängt.

Alternativ kann der Katalysator in externe, gegebenenfalls temperierte Reaktoren eingebracht werden, wobei wechselweise die Flüssigphase von der Reaktionskolonne in den Reaktor und von dort zur Stofftrennung wieder zurück in die Kolonne geführt wird. Hierbei wirkt sich jedoch nachteilig aus, daß entstehende Produkte im allgemeinen nicht so schnell nach ihrer Entstehung destillativ abgetrennt werden können, wie dies bei den vorgenannten Böden, Packungen und Füllkörpern der Fall ist. Zur Entkopplung unterschiedlicher Temperaturen innerhalb der Kolonne und in externen Reaktionen ist eine Temperierung der Stoffströme zwischen Kolonne und den Reaktoren möglich.

In Figur 3 ist der destillativ/reaktive Reaktionsbereich 2; 2a aus den Figuren 1 und 2 für die Ausführung mit extern angeordneten Reaktoren dargestellt. Das aus einem destillativen Teil 29 ablaufende flüssige Gemisch gelangt, gegebenenfalls über Wärmerückgewinnung und Temperierung 31 in einen von oben nach unten oder von

unten nach oben durchströmten Reaktor 32 und daraus auf den nächsten destillativen Abschnitt. Die Sequenz "destillativer Abschnitt-Temperierung-Reaktor" läßt sich beliebig oft übereinander anordnen.

- 5 Die im Reaktionsbereich der Reaktionskolonnen ablaufende Disproportionierung wird gemäß der Erfindung durch eine rein destillative Abtrennung und Reinigung der an Kopf und Sumpf der Reaktionskolonnen auszuschleusenden Silan bzw. Siliciumtetrachlorid enthaltenden Produkte ergänzt. Die destillative Trennung wird mittels der üblichen Einbauten für die reine Destillation wie Böden, Packungen und Füllkörpern durchgeführt. Für die ablaufende schwerer siedende  $\text{SiCl}_4$ -Komponente ist es günstig, durch rein destillative Abtrennung unterhalb des reaktiv/destillativen Reaktionsbereiches im unteren Bereich der Reaktionskolonne ein weitgehend aufkonzentriertes Siliciumtetrachlorid mit mehr als 70 %  $\text{SiCl}_4$ , vorzugsweise mehr 10 95 %  $\text{SiCl}_4$ , besonders bevorzugt mehr als 99 %  $\text{SiCl}_4$  als Sumpfprodukt zu erzeugen und dieses dem Sumpf der Reaktionskolonne zu entnehmen.
- 15

Bezugszeichenliste

	Reaktionskolonne	1, 1a
	reaktiv/destillativer Reaktionsbereich	2, 2a
	Katalysatorbett	2', 2a'
5	SiHCl <sub>3</sub> - Zuleitung	3, 3a
	destillativer Abtriebsteil	4, 4a
	Sumpfordampfer	5, 5a
	Zwischenkondensator	6, 6a
10	Zwischenkondensator	7, 7a
	Dampfabzug	8, 8a
	Kopfcondensator	9, 9a
	SiH <sub>4</sub> -Produktleitung	10, 10a
	Zweigleitung	11, 11a
15	Inertgasleitung	12, 12a
	SiCl <sub>4</sub> -Abfluß	13, 13a
	Trennkolonne	14
	Flüssigkeitspumpe	15
	Druckleitung	16
20	Kompressor	17
	Abzug	18
	Kopfcondensator	19
	SiH <sub>4</sub> -Produktleitung	20
	Zweigleitung	21
25	Inertgasleitung	22
	Sumpf	23
	Sumpfabzug	24
	Zweigleitung	25
	Rückführung	26
30	Wärmetauscher	27
	Ausschleusung	28
	Destillationsteil	29
	Wärmerückgewinnung	30
	Temperierung/Wärmetauscher	31
35	Reaktor	32

### Patentansprüche

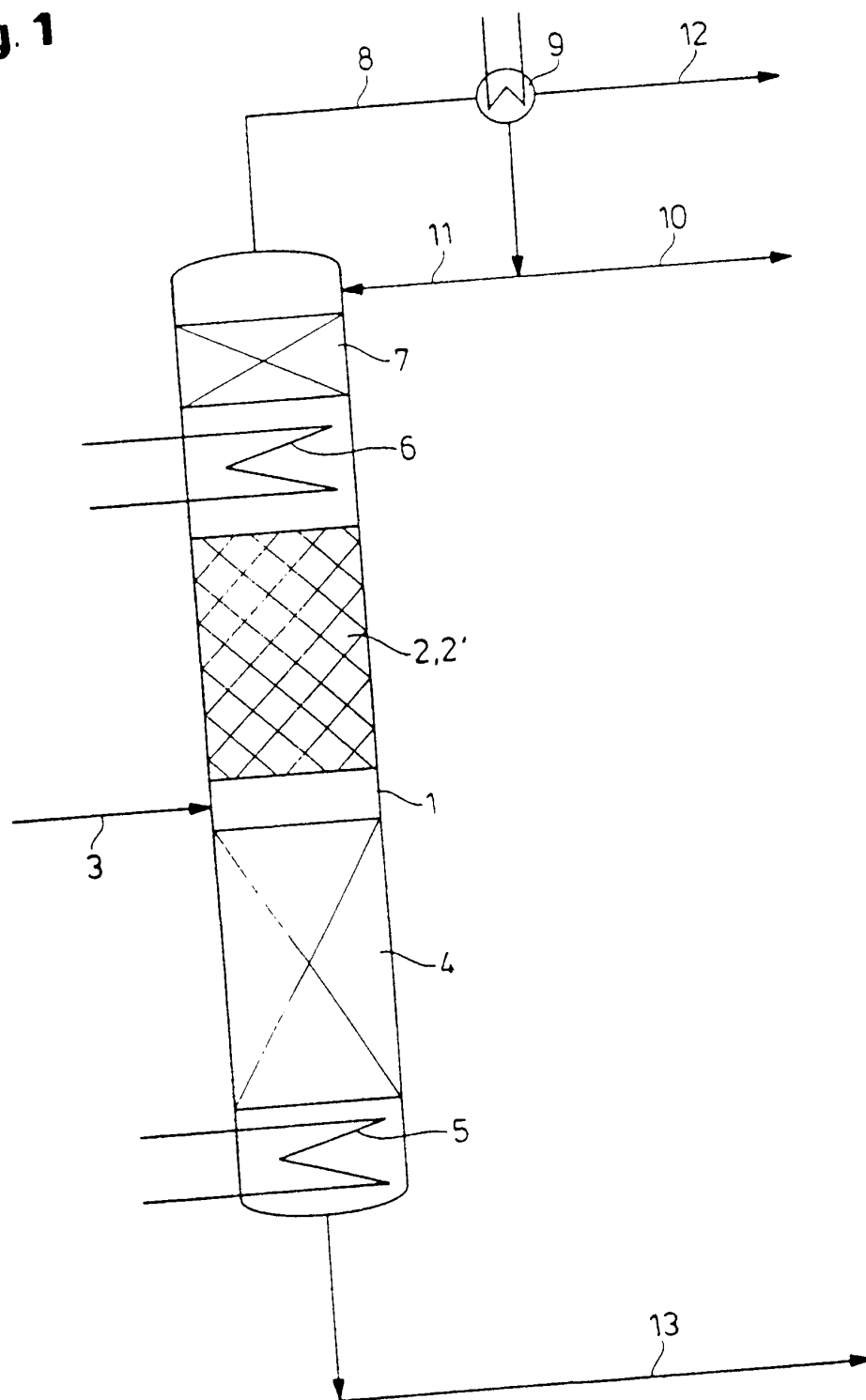
1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Silan  $\text{SiH}_4$  durch katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  zu  $\text{SiH}_4$  und Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  in einem reaktiv-destillativen Reaktionsbereich mit Katalysatorbett aus katalytisch wirkendem Feststoff, in das  $\text{SiHCl}_3$  eingeführt wird und woraus im Katalysatorbett erzeugtes leichter siedendes  $\text{SiH}_4$ -haltiges Produkt abgeführt und in einem Kopfkondensator kondensiert und als Endprodukt abgeführt wird, und in dem als schwerer siedendes Sumpfprodukt  $\text{SiCl}_4$  gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das im Katalysatorbett unter einem Druck von 1 bis 50 bar erzeugte leichter siedende Produktgemisch bei einer Temperatur im Temperaturbereich von  $-25^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  zwischenkondensiert und das dabei nicht kondensierte  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch im Kopfkondensator kondensiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Katalysatorbett 1 bis 10 bar beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenkondensation bei einer Temperatur im Temperaturbereich zwischen  $-5^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das an Kopfkondensator anfallende Produktgemisch bei einem gegenüber der Zwischenkondensation erhöhtem Druck getrennt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlorsilan zumindest zu einem Teil in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich zurückgeführt wird.

- 5 6. Anlage zur Herstellung von Silan  $\text{SiH}_4$  in kontinuierlicher Weise durch Disproportionierung von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  zu  $\text{SiH}_4$  und Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  in einer Reaktionskolonne (1, 1a) mit einem reaktiv/destillativen Reaktionsbereich (2, 2a), der ein von Festkörpern aus katalytisch wirkendem Feststoff gebildetes, von den Disproportionierungsprodukten und Trichlorsilan durchströmbares Katalysatorbett (2', 2a') aufweist, mit einem Zulauf (3, 3a) für  $\text{SiHCl}_3$  zum Reaktionsbereich, sowie mit einem an der Reaktionskolonne angeschlossenen Kopfkondensator (9, 9a) zur Kondensation von erzeugtem  $\text{SiH}_4$ -haltigen Produkt und einem Abzug für kondensiertes  $\text{SiH}_4$  am Kopfkondensator (10, 10a), und mit einem Abfluß (13, 13a) an der Reaktionskolonne für als Sumpfprodukt anfallendes  $\text{SiCl}_4$ , zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen reaktiv/destillativem Reaktionsbereich (2, 2a) und Kopfkondensator (9, 9a) zumindest ein Zwischenkondensator (6, 6a) angeordnet ist, der bei einer Temperatur im Temperaturbereich von  $-25^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  betrieben wird.
- 10 7. Anlage nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Zwischenkondensator (6, 6a) eine Temperatur im Temperaturbereich von  $-5^\circ\text{C}$  bis  $40^\circ\text{C}$  eingestellt ist.
- 15 8. Anlage nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zwischenkondensator (6, 6a) oberhalb des Katalysatorbettes (2', 2a') angeordnet ist.
- 20 9. Anlage nach einem der Ansprüche 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zwischenkondensator (6, 6a) in Strömungsrichtung des vom Zwischenkondensator abströmenden leichter siedenden Produktgemisches ein Verstärkerteil (7, 7a) zur Erhöhung der  $\text{SiH}_4$ -Konzentration im Produktgemisch nachgeschaltet ist.
- 25 10. Anlage nach einem der Ansprüche 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zwischenkondensator (6a) in Strömungsrichtung des vom Zwischen-
- 30

kondensator abströmenden leichter siedenden Produktgemischs eine Trennkolonne (14) zur Trennung  $\text{SiH}_4$ -haltiger Produktanteile von schwerer siedenden Chlorsilan-Komponenten nachgeschaltet ist.

- 5      11.      Anlage nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennkolonne (14) dem Verstärkerteil (7a) nachgeschaltet ist.
12.      Anlage nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Verstärkerteil (7a) und Trennkolonne (14) ein Kondensator (9a) angeordnet ist.
- 10      13.      Anlage nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennkolonne (14) bei einem gegenüber dem Zwischenkondensator (6, 6a) erhöhtem Druck arbeitet und das zur Trennkolonne (14) geführte Produkt komprimiert wird.
- 15      14.      Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß am Sumpfabzug (24) der Trennkolonne (14) eine Zweigleitung (25) angeschlossen ist, die in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich (2a) der Reaktionskolonne (1a) mündet.

**Fig. 1**





.

.

.

.



**Fig. 2**

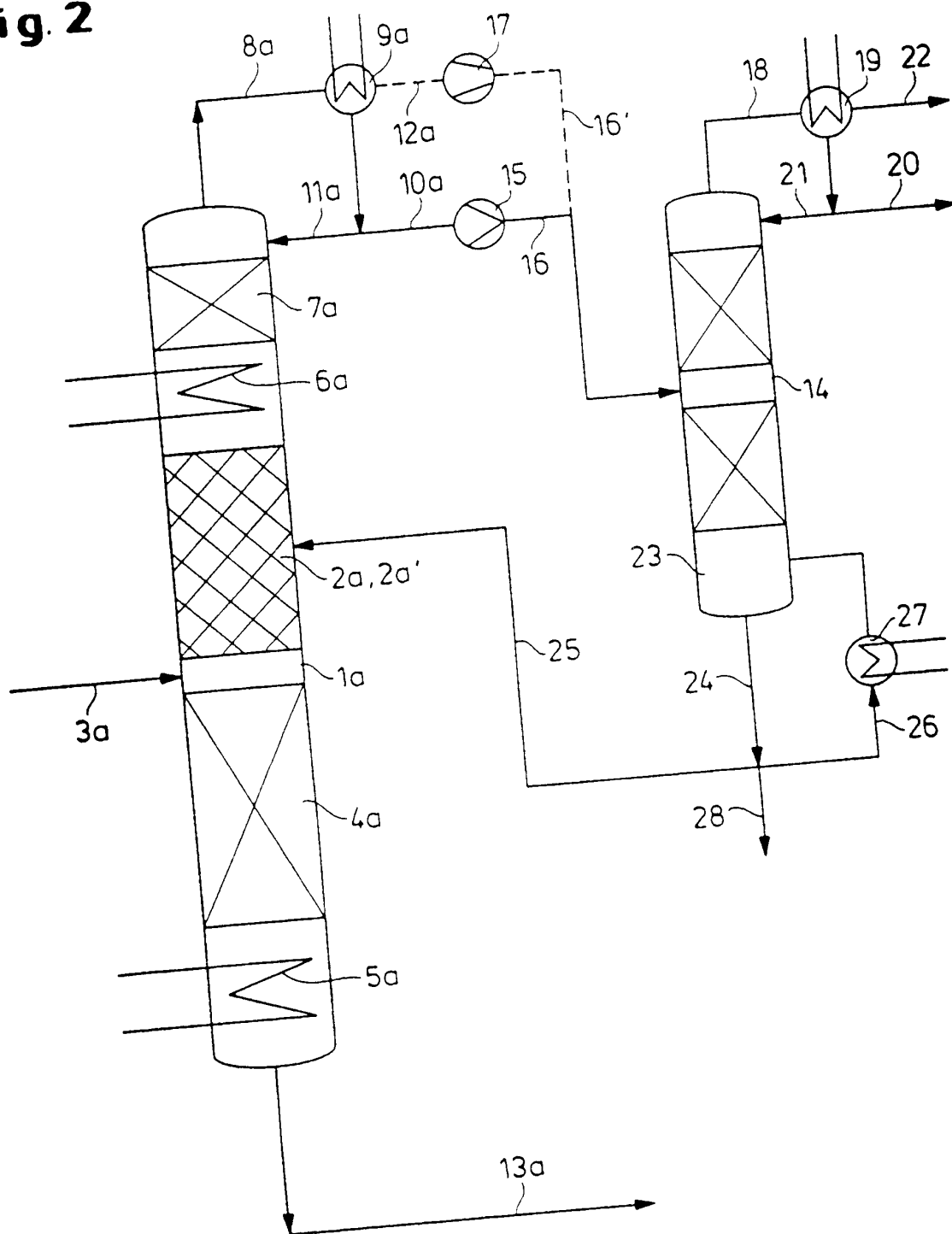
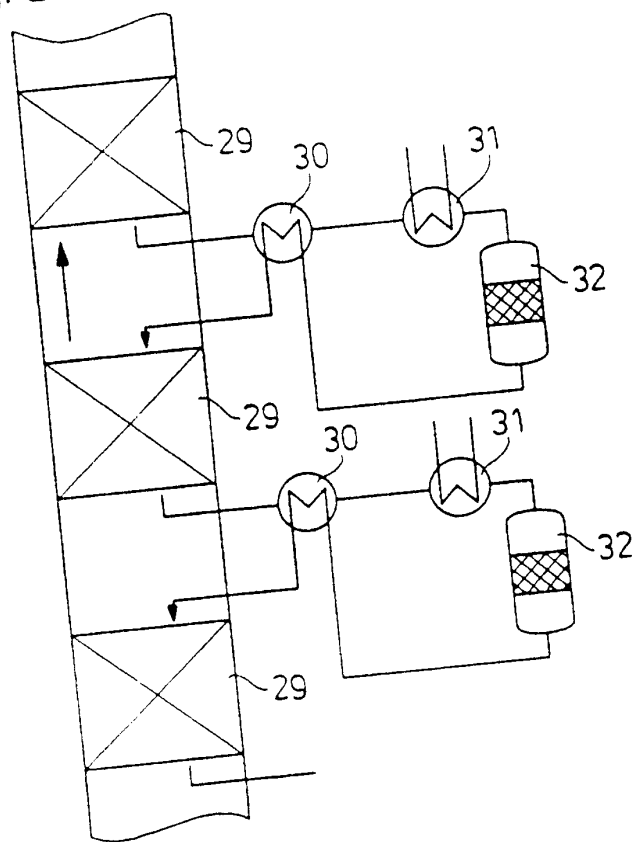
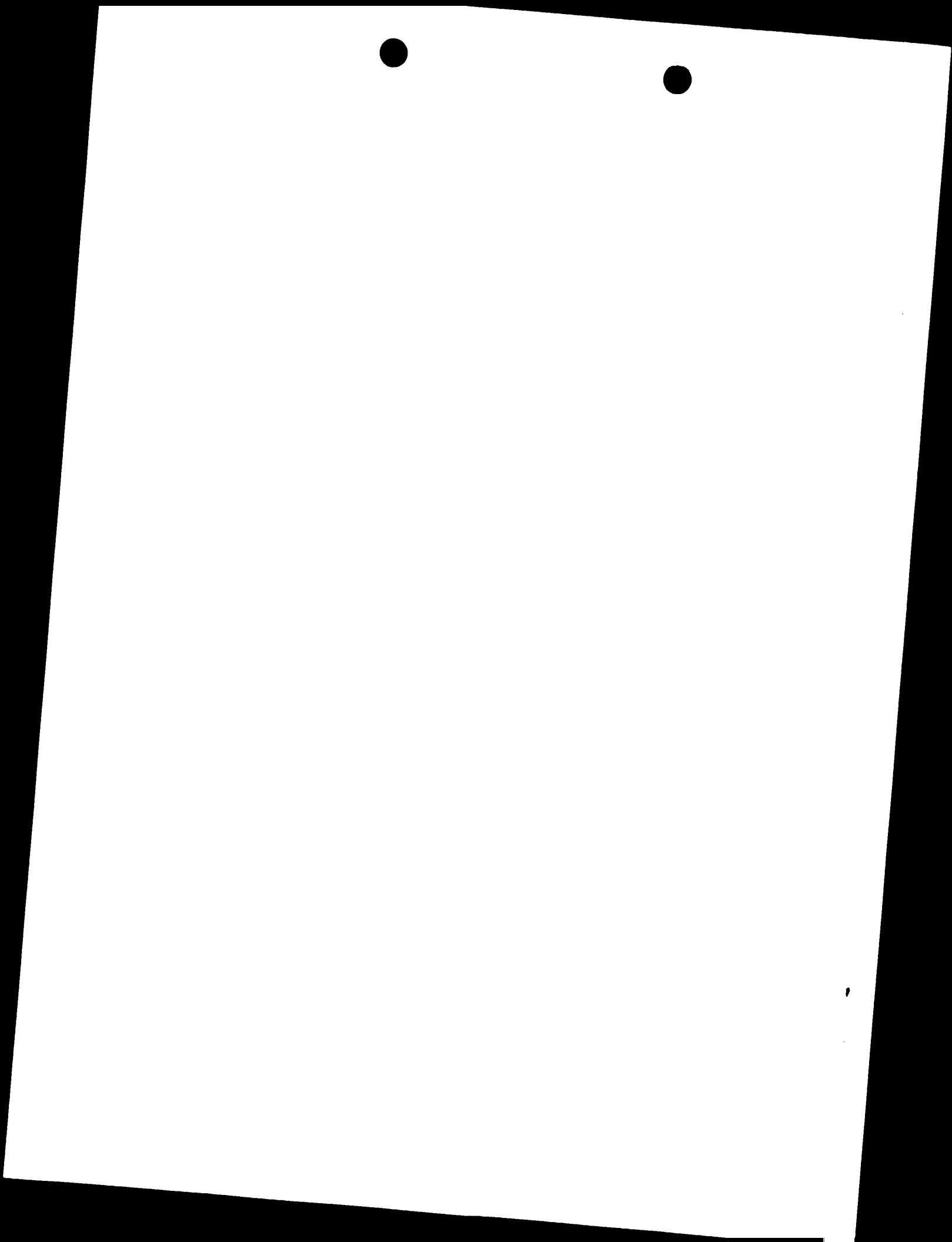




Fig. 3





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/09915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01B33/04 B01J8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category \* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

Relevant to claim No.

A PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  
vol. 011, no. 013 (C-397),  
14 January 1987 (1987-01-14)  
& JP 61 191513 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK),  
26 August 1986 (1986-08-26)  
abstract  
---  
A FR 2 261 977 A (UNION CARBIDE CORP)  
19 September 1975 (1975-09-19)  
claims 5-20  
figures 1-3  
& DE 25 07 864 A  
cited in the application  
---  
A EP 0 063 067 A (RHONE POULENC SPEC CHIM)  
20 October 1982 (1982-10-20)  
claims 1,5  
--- -/--

1,6

1,6

1,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

20 April 2000

02/05/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09915

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 613 491 A (JUNG IL N ET AL) 23 September 1986 (1986-09-23) ---	
A	FR 2 118 725 A (UNION CARBIDE CORP) 28 July 1972 (1972-07-28) ---	
A	EP 0 093 640 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 9 November 1983 (1983-11-09) -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 99/09915

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 61191513 A	26-08-1986	JP 1779573 C JP 4071008 B	13-08-1993 12-11-1992
FR 2261977 A	19-09-1975	US 3968199 A BE 825872 A DE 2507864 A GB 1499137 A JP 50119798 A	06-07-1976 25-08-1975 28-08-1975 25-01-1978 19-09-1975
EP 0063067 A	20-10-1982	FR 2503125 A AT 5395 T CA 1164185 A DE 3260012 D JP 57209816 A US 4405590 A	08-10-1982 15-12-1983 27-03-1984 29-12-1983 23-12-1982 20-09-1983
US 4613491 A	23-09-1986	KR 8600661 B KR 8600993 B JP 1868090 C JP 60244340 A JP 1416617 C JP 61006116 A JP 62018483 B US 4701430 A	29-05-1986 26-07-1986 26-08-1994 04-12-1985 22-12-1987 11-01-1986 23-04-1987 20-10-1987
FR 2118725 A	28-07-1972	AU 465756 B AU 3650271 A BE 776794 A CA 988275 A DE 2162537 A GB 1377504 A JP 52018678 B NL 7117278 A, B, BE 784818 A US 4113845 A, B	09-10-1975 14-06-1973 16-06-1972 04-05-1976 13-07-1972 18-12-1974 23-05-1977 20-06-1972 13-12-1972 12-09-1978
EP 0093640 A	09-11-1983	FR 2526003 A DE 3364499 D JP 1405975 C JP 59054617 A JP 62012168 B	04-11-1983 21-08-1986 27-10-1987 29-03-1984 17-03-1987





# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/09915

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C01B33/04 B01J8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C01B

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 013 (C-397), 14. Januar 1987 (1987-01-14) & JP 61 191513 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK), 26. August 1986 (1986-08-26) Zusammenfassung	1,6
A	FR 2 261 977 A (UNION CARBIDE CORP) 19. September 1975 (1975-09-19) Ansprüche 5-20 Abbildungen 1-3 & DE 25 07 864 A in der Anmeldung erwähnt	1,6
A	EP 0 063 067 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 20. Oktober 1982 (1982-10-20) Ansprüche 1,5	1,6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Researchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. April 2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2000

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.ionales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09915

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 613 491 A (JUNG IL N ET AL) 23. September 1986 (1986-09-23) ----	
A	FR 2 118 725 A (UNION CARBIDE CORP) 28. Juli 1972 (1972-07-28) ----	
A	EP 0 093 640 A (RHONE POULENC SPEC CHIM) 9. November 1983 (1983-11-09) -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09915

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 61191513 A	26-08-1986	JP 1779573 C	13-08-1993
		JP 4071008 B	12-11-1992
FR 2261977 A	19-09-1975	US 3968199 A	06-07-1976
		BE 825872 A	25-08-1975
		DE 2507864 A	28-08-1975
		GB 1499137 A	25-01-1978
		JP 50119798 A	19-09-1975
EP 0063067 A	20-10-1982	FR 2503125 A	08-10-1982
		AT 5395 T	15-12-1983
		CA 1164185 A	27-03-1984
		DE 3260012 D	29-12-1983
		JP 57209816 A	23-12-1982
		US 4405590 A	20-09-1983
US 4613491 A	23-09-1986	KR 8600661 B	29-05-1986
		KR 8600993 B	26-07-1986
		JP 1868090 C	26-08-1994
		JP 60244340 A	04-12-1985
		JP 1416617 C	22-12-1987
		JP 61006116 A	11-01-1986
		JP 62018483 B	23-04-1987
		US 4701430 A	20-10-1987
FR 2118725 A	28-07-1972	AU 465756 B	09-10-1975
		AU 3650271 A	14-06-1973
		BE 776794 A	16-06-1972
		CA 988275 A	04-05-1976
		DE 2162537 A	13-07-1972
		GB 1377504 A	18-12-1974
		JP 52018678 B	23-05-1977
		NL 7117278 A,B,	20-06-1972
		BE 784818 A	13-12-1972
		US 4113845 A,B	12-09-1978
EP 0093640 A	09-11-1983	FR 2526003 A	04-11-1983
		DE 3364499 D	21-08-1986
		JP 1405975 C	27-10-1987
		JP 59054617 A	29-03-1984
		JP 62012168 B	17-03-1987



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference LEA33294-WO	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No PCT/EP99/09915	International filing date (day/month/year) 14 December 1999 (14.12.99)	Priority date (day/month/year) 24 December 1998 (24.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 33/04		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

I ☒ Basis of the report

II ☐ Priority

III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

IV ☐ Lack of unity of invention

V ☐ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

VI ☐ Certain documents cited

VII ☐ Certain defects in the international application

VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 06 June 2000 (06.06.00)	Date of completion of this report 30 March 2001 (30.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



können und dort z.B. unerwünschte Reaktionen katalysieren können. Auch gelingt es mit einem flüssigen Katalysator nicht, diesen möglichst gleichmäßig in der Kolonne zu verteilen, sondern er wird sich aufgrund seines spezifischen Dampfdrucks lokal aufkonzentrieren. Dieses Problem wird durch die in DE 3 500 318 vorgeschlagene  
5 Verwendung zweier Katalysatoren mit unterschiedlichen Siedepunkten keinesfalls behoben, sondern allenfalls gemindert.

Es ist auch bereits versucht worden, die nach dem Stand der Technik in mehreren Schritten, beispielsweise in zwei Schritten ablaufende Disproportionierung in einem Schritt nach dem Prinzip der Reaktivdestillation ablaufen zu lassen. Die Reaktiv-  
10 destillation ist durch Kombination von Reaktion und destillativer Trennung in einem Apparat, insbesondere einer Kolonne gekennzeichnet. Durch die fortlaufende destillative Entfernung der jeweils leichtest siedenden Komponente in jedem Raumelement wird stets ein optimales Gefälle zwischen Gleichgewichtszustand und tatsächlichem Gehalt an leichter siedenden Komponenten bzw. leichtest siedender  
15 Komponente aufrecht erhalten, so daß eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit resultiert (JP-01 317 114).

Aus der DE 2 507 864 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Silan bekannt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in ein Bett eines im Reaktionsmedium unlöslichen Anionenaustauscherharzes, enthaltend tertiäre Amino- oder quaternäre Ammoniumgruppen an einem Kohlenstoffatom, Trichlorsilan einführt und die Temperatur des Harzbettes so hält, daß Trichlorsilan disproportioniert wird einerseits zu Produkten, die im Bett aufsteigen, und andererseits zu Siliciumtetrachlorid, das  
20 zu Produkten, die im Bett aufsteigen, und andererseits zu Siliciumtetrachlorid, das kondensiert und zum Kolonnensumpf fließt, und daß man die Temperatur am oberen Teil des Bettes über dem Siedepunkt von Silan und unter dem Siedepunkt von Monochlorsilan hält und das von Chlorsilanen praktisch freie Silan aus dem Bett gewinnt.

Dieses Verfahren zeichnet sich den anderen bekannten Verfahren gegenüber dadurch  
30 aus, daß es

(1) apparativ einstufig ist, also Silan und Siliciumtetrachlorid als gewünschte, angereicherte Produkte von verschiedenen Stellen des gleichen Apparates zu entnehmen gestattet, das also mit vergleichsweise geringem apparativen Aufwand und reduziertem Energieeinsatz auskommt, daß es

5

(2) die Produkte Silan (in Konzentrationen zwischen 96 bis 98 %  $\text{SiH}_4$ ) und Siliciumtetrachlorid (in Konzentrationen z.B. zwischen 70 bis 80 %  $\text{SiCl}_4$ ) in vergleichsweise hoher Konzentration zu erzeugen gestattet, ohne weitere Hilfsaggregate zu benötigen, daß es

10

(3) dank des festen unlöslichen Katalysators (im weiteren katalytisch wirksamer Feststoff genannt) nur minimalen Eintrag von Verunreinigungen aus dem Katalysator in die Reaktionsmischung aufweist und im Vergleich zu den flüssigen löslichen Katalysatoren einen deutlich geringeren Trennaufwand für die Abtrennung der Katalysatoren erfordert und auch die Ansammlung von flüchtigen, flüssigen Katalysatoren an bestimmten Kolonnenteilen strikt vermeidet und daß es

15

(4) durch das Prinzip der Reaktivrektifikation den Energieaufwand für die Trennung der in den einzelnen Gleichgewichtsstufen der Disproportionierung entstehenden Silane oder Chorsilane minimiert.

20

25

30

Allerdings besteht ein schwerwiegender Nachteil dieses in der DE 2 507 864 beschriebenen Verfahrens darin, daß der für die Trennung der Silane oder Chlorsilane aufgewendete Energiebetrag vollständig auf einem den Kondensationstemperaturen entsprechenden sehr niedrigen Temperaturniveau abgeführt werden muß. Am Kopf der Kolonne muß nach DE 2 507 864 nämlich eine Temperatur unterhalb der Kondensationstemperatur von Monochlorsilan  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  eingestellt werden und im Bereich des Einlaufs von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  eine Temperatur, die die Verdampfung des Trichlorsilans ermöglicht. Somit wird die zur Verdampfung der verschiedenen Chlorsilane und des Silans in den einzelnen Abschnitten der Kolonne erforderliche Energie



5 letztlich bei einer Temperatur unterhalb der Kondensationstemperatur des Monochlorsilans abgeführt, also unterhalb von  $-50^{\circ}\text{C}$  bis  $-120^{\circ}\text{C}$ . Nun ist die Wärmeabfuhr auf niedrigem Temperaturniveau bekanntermaßen aufwendig und mit zusätzlichem Energieverbrauch verbunden und zwar zunehmend, je niedriger die Temperatur des Kühlmediums einzustellen ist.

10 Aufgabe der Erfindung ist es, ein kontinuierliches Verfahren sowie eine Anlage zur Herstellung von Silan durch katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan zu Silan und Siliciumtetrachlorid anzugeben, bei dem die Disproportionierung reaktiv/destillativ an katalytisch wirkenden Feststoffen abläuft und Silan und Siliciumtetrachlorid in vergleichsweise hoher Konzentration gewonnen werden und der für die Trennung der disproportionierten Produkte und deren Kondensation erforderliche Aufwand minimiert ist. Die Wärmeabfuhr soll im wesentlichen bei einem Temperaturniveau erfolgen, bei dem Kühlmittel mit einer Temperatur die ohne hohen Aufwand erreichbar ist, einsetzbar sind, und der apparative und energetische Aufwand zur Kälteerzeugung für die Wärmeabfuhr zur Kondensation der Produkte soll reduziert werden.

20 Es wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von  $\text{SiH}_4$  durch katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  zu  $\text{SiH}_4$  und Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  in einem reaktiv/destillativen Reaktionsbereich mit Katalysatorbett aus katalytisch wirkendem Feststoff, in das  $\text{SiHCl}_3$  eingeführt wird und woraus im Katalysatorbett erzeugtes leichter siedendes  $\text{SiH}_4$ -haltiges Produkt abgeführt und in einem Kopfkondensator kondensiert und als Endprodukt abgeführt wird, und in dem als schwerer siedendes Sumpfprodukt  $\text{SiCl}_4$  gebildet wird, geschaffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das im Katalysatorbett unter einem Druck von 1 bis 50 bar erzeugte leichter siedende Produktgemisch bei einer Temperatur im Temperaturbereich von  $-25^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  zwischenkondensiert und das dabei nicht kondensierte  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch im Kopfkondensator kondensiert wird.

Geeignete katalytisch wirksame Feststoffe sind bekannt und auch in der DE 2 507 864 beschrieben. Es sind beispielsweise solche Feststoffe, die an einem Gerüst aus Polystyrol, vernetzt mit Divinylbenzol, Amino- oder Alkylenamino-Gruppen wie Dimethylamino-, Diethylamino-, Ethylmethylamino-, Di-n-propylamino-, Di-i-propylamino-, Di-2-chlorethylamino-, Di-2-Chlorpropylamino-Gruppen und deren Hydrochloride oder aber die durch Methylierung, Ethylierung, Propylierung, Butylierung, Hydroxyethylierung oder Benzylierung und daraus gebildete Trialkylammonium-Gruppen mit Chlorid als Gegenion enthalten. Selbstverständlich können im Fall quartärer Ammoniumsalze oder protonierter Ammoniumsalze auch katalytisch wirksame Feststoffe mit anderen Anionen, z.B. Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Bicarbonat u.a. in das erfindungsgemäße Verfahren eingeführt werden, eine Umwandlung in die Chloridform ist unter den Reaktionsbedingungen mit der Zeit aber unvermeidbar, was auch für organische Hydroxygruppen gilt.

Ebenso sind geeignet Feststoffe, die aus einem Polyacrylsäure-Gerüst, speziell einem Polyacrylamid-Gerüst bestehen, das z.B. über eine Alkylgruppe Trialkylbenzylammonium gebunden hat.

Eine andere für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Gruppe katalytisch wirksamer Feststoffe sind solche, die an einem Polystyrol-Gerüst, vernetzt mit Divinylbenzol, Sulfonat-Gruppen angebunden haben, denen als Kationen tertiäre oder quartäre Ammoniumgruppen gegenüberstehen.

Im Regelfall sind makroporöse oder mesoporöse Austauscherharze besser als Gelharze geeignet. Weitere geeignete katalytisch wirksame Feststoffe sind solche, die auf einem festen anorganischen Gerüst wie Kieselsäure oder Zeolith angebundene organische Aminogruppen der obengenannten Art, z.B. solche mit einer 3-Siloxypropyldimethylamino-Gruppe, tragen (US 4 701 430). Die geeigneten, katalytisch wirksamen Feststoffe werden üblicherweise in Perlforn eingesetzt.

Verschiedene geeignete Aktivierungs- und Vorbehandlungsmethoden für diese Katalysatoren sind in der Literatur beschrieben.

5 In vorteilhafter Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch zur Konzentrationserhöhung des  $\text{SiH}_4$  noch vor Kondensation des  $\text{SiH}_4$ -Endprodukts von im Gemisch enthaltenen schwerer siedenden Chlorsilanen getrennt. Die Trennung erfolgt bevorzugt bei einem gegenüber der Zwischenkondensation erhöhtem Druck, so daß die Konzentration des  $\text{SiH}_4$  bei höherem Temperaturniveau zu erreichen ist und somit bei höherer  $\text{SiH}_4$ -Konzentration eine geringere Produktmenge zu kondensieren ist. Beim Trennen erhaltenes Chlorsilan wird zweckmäßig in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich zurückgeführt.

10 Die Erfindung und weitere Ausgestaltungen der Erfindung werden nachfolgend anhand von Anlagen zur Durchführung des Verfahrens und entsprechenden Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Zeichnung zeigt im einzelnen:

15  
Figur 1 Anlage zur Gewinnung von Silan mit reaktiv/destillativem Reaktionsbereich, mit Zwischenkondensator und integriertem Verstärkerteil und einem dem Verstärkerteil nachgeschaltetem externen Kopfkondensator zur Kondensation von Silan;

20  
Figur 2 Anlage zur Gewinnung von Silan mit reaktiv/destillativem Reaktionsbereich, mit Zwischenkondensator und integriertem Verstärkerteil, einem dem Verstärkerteil nachgeschalteten externen Kondensator, diesem nachgeschalteter Trennkolonnen und an der Trennkolonnen angeschlossenen Kopfkondensator zur Kondensation von Silan.

25  
Figur 3 Ausführung mit extern angeordneten Reaktoren.

30 In Figur 1 ist ein Fließschema einer Anlage zur kontinuierlichen Gewinnung von Silan  $\text{SiH}_4$  dargestellt, die eine im wesentlichen senkrecht stehende Reaktions-

kolonne 1 mit einem reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 2 zur katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  aufweist. Die Disproportionierung im Reaktionsbereich 2 erfolgt in einem Katalysatorbett 2', das aus einer für die Disproportionierungsprodukte durchströmbaren Schüttgutschicht aus Festkörpern aus katalytisch wirksamen Feststoffen besteht. Statt einer Schüttgutschicht können im Reaktionsbereich auch gepackte Katalysatorkörper vorgesehen sein. Als katalytisch wirksame Feststoffe werden bevorzugt in der DE 2 507 864 beschriebene Feststoffe eingesetzt, wie sie oben angegeben sind.

Das  $\text{SiHCl}_3$  wird der Reaktionskolonne 1 über einen Zulauf 3 zugeführt, der in die Kolonne an geeigneter Stelle mündet. Im Reaktionsbereich 2 wird durch Disproportionierung von  $\text{SiHCl}_3$  ein  $\text{SiH}_4$ -haltiges, im Reaktionsbereich aufsteigendes Produktgemisch, und ein  $\text{SiCl}_4$  enthaltendes, im Reaktionsbereich abströmendes Kondensat gebildet.

Das aus dem Reaktionsbereich austretende  $\text{SiCl}_4$  enthaltende Kondensat wird in der Reaktionskolonne 1 in einen unterhalb des reaktiv/destillativen Reaktionsbereichs 2 angeordneten destillativen Abtriebsteil 4 eingeführt, unter dem sich dann ein Sumpfverdampfer 5 befindet, aus dem als Sumpfprodukt Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  über einen Abfluß 13 abfließt. Über den Wärmetauscher 5 erfolgt der erforderliche Wärmeeintrag in die Reaktionskolonne zur Disproportionierung von  $\text{SiHCl}_3$ .

Für das im Reaktionsbereich 2 aufsteigende  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch ist oberhalb des Reaktionsbereichs ein Zwischenkondensator 6 vorgesehen, in dem durch Teilkondensation von schwerer siedenden Komponenten bei einer Temperatur zwischen  $-25^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $-5^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$ , die Konzentration von  $\text{SiH}_4$  im Produktgemisch erhöht wird. Die Kondensationswärme wird von einem den Zwischenkondensator 6 durchströmenden Kühlmedium abgeführt. Die im Zwischenkondensator 6 nicht kondensierten, leichter siedenden Produktanteile werden zur weiteren Konzentrationserhöhung in einen dem Zwischenkondensator in Strömungsrichtung der aufsteigenden Produktanteile nachgeschalteten Verstärkerteil 7 zuge-

führt. Im Ausführungsbeispiel nach Figur 1 ist der Verstärkerteil 7 oberhalb des Zwischenkondensators 6 eingesetzt und in die Reaktionskolonne 1 integriert. Der Verstärkerteil kann aber auch außerhalb der Reaktionskolonne angeordnet sein. Das aus dem Verstärkerteil 7 abziehende Produktgemisch wird schließlich vom Kopf der Reaktionskolonne über einen Abzug 8 in einen Kopfkondensator 9 geleitet, dort niedergeschlagen und als erhaltenes  $\text{SiH}_4$ -Endprodukt über eine  $\text{SiH}_4$ -Produktleitung 10 flüssig abgeführt. Ein Teil des gewonnenen  $\text{SiH}_4$  wird über eine Zweigleitung 11 zum Kopf der Reaktionskolonne 1 zurückgeführt. Die Zweigleitung 11 mündet in die Kolonne oberhalb des Verstärkerteils 7.

Im Kopfkondensator 9 bei Kondensation des  $\text{SiH}_4$  als Rest anfallende inerte Gasanteile werden vom Kopfkondensator über eine Inertgasleitung 12 abgezogen.

Erfindungsgemäß wird im Ausführungsbeispiel nach Figur 1 nach Kondensation des am Kopf der Reaktionskolonne 1 abgezogenen Produkts im Kopfkondensator 9 Silan in einer Konzentration von  $>70\%$ , bevorzugt  $>90\%$ , besonders bevorzugt  $>98\%$  gewonnen. Dabei erfolgt nach Disproportionierung von  $\text{SiHCl}_3$  im reaktivdestillativen Reaktionsbereich 2 eine Zwischenkondensation des vom Reaktionsbereich zum Kopf der Reaktionskolonne 1 hin strebenden leichter siedenden  $\text{SiH}_4$ -haltigen Produktes. Statt eines Zwischenkondensators, wie im Ausführungsbeispiel, lassen sich auch mehrere Zwischenkondensatoren übereinander einsetzen. Der oder die Zwischenkondensatoren 6 arbeiten bei Temperaturen, bei denen die Abführung der Kondensationswärme mit einem Kühlmedium noch zwischen  $-25^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  möglich ist, bevorzugt zwischen  $-5^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$ , so daß nur ein anteiliger wesentlich kleinerer, nicht kondensierter Teil des  $\text{SiH}_4$ -haltigen Produktgemisches einem mit normalen Einbauten für die Destillation wie Böden und Packungen ausgestatteten Verstärkerteil 7 zugeführt werden muß, und nur der aus dem Verstärkerteil abziehende Gasanteil ist schließlich im Kopfkondensator 9 bei sehr tiefen Temperaturen zu kondensieren.

Der Verstärkerteil 7 samt zugehörigem Kopfkondensator 9 kann auch außerhalb der Reaktionskolonne 1 extern angeordnet sein.

Bei den üblicherweise angewendeten Drücken von 1 bis 50 bar, bevorzugt 1 bis 10 bar, und den gewünschten Reinheiten des Silanprodukts ist der Kopfkondensator 9 unterhalb der Kondensationstemperaturen von  $< -40^{\circ}\text{C}$ , meist sogar unter  $< -60^{\circ}\text{C}$  zu betreiben. Durch die Installation rein destillativer Trennabschnitte vor Kondensation des Silan-Endprodukts und das Anordnen eines destillativen Abtriebsteils 4 oberhalb des Sumpfverdampfers 5 wird die eingetragene Energie mehrfach genutzt, und zwar (1) zur Reinigung und Konzentrierung des Silans im Verstärkerteil 7, (2) zur ständigen destillativen Entfernung der bezogen auf die jeweiligen lokalen apparativen Verhältnisse leichter siedenden Zwischenprodukte bzw. Produkte und damit zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich 2, und (3) zur Reinigung des  $\text{SiCl}_4$  im unteren Teil der Reaktionskolonne. Durch den destillativen Abtriebsteil 4 und die dadurch mögliche Reinigung des am Sumpf entnommenen  $\text{SiCl}_4$  entsteht ein weiterer Vorteil gegenüber dem aus DE 2 507 864 bekannten Verfahren, weil eine nachfolgende Kolonne zur Reinigung des  $\text{SiCl}_4$  entfallen kann und somit auch für diesen Verfahrensschritt erforderliche Energie eingespart wird.

Ein weiteres Ausführungsbeispiel ist in Figur 2 dargestellt. Bei diesem Beispiel entspricht die Reaktionskolonne 1a in ihrem Aufbau weitgehend der Ausbildung der Reaktionskolonne 1 nach Figur 1. Alle Apparateteile, die analog den Teilen nach Figuren 1 und 2 gestaltet sind, werden deshalb mit gleichen Bezugszeichen, jedoch zur Unterscheidung jeweils mit angefügtem Index "a" angegeben.

Die Trennkolonne 14 ist beim Ausführungsbeispiel nach Figur 2 einem Kondensator 9a nachgeschaltet, der zwischen Verstärkerteil 7a und Trennkolonne 14 angeordnet ist. Im Kondensator 9a wird das aus dem Verstärkerteil 7a über den Abzug 8a abströmende, nicht kondensierte  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch vor Eintritt in die Trennkolonne 14 zumindest zu einem Teil kondensiert, so daß in die Trennkolonne

14 ein an  $\text{SiH}_4$  höher aufkonzentriertes Produktgemisch eingeführt wird. Vom im Kondensator 9a erzeugten Kondensat wird ein Teil über eine Zweigleitung 11a in die Reaktionskolonne 1a oberhalb ihres Verstärkerteils 7a zurückgeführt. Der übrige Teil des Kondensats wird von einer Flüssigkeitspumpe 15 komprimiert und in einer Druckleitung 16 zur Trennkolonne 14 geführt. Wird im Kondensator 9a nur ein Teil des vom Verstärkerteil 7a abziehenden Produktgemisches kondensiert, wird der Rest über einen Abzug 12a mittels eines Kompressors 17 abgesaugt und komprimiert über eine Druckleitung 16' in die Trennkolonne 14 eingeleitet. Alternativ kann der Strom 12a auch einer Aufarbeitung zugeführt werden.

10 Vom Kopf der Trennkolonne 14 führt ein Abzug 18 zu einem Kopfkondensator 19, aus dem das gewonnene kondensierte Silan in einer  $\text{SiH}_4$ -Produktleitung 20 abgeführt wird. Ein Teil des flüssigen Silans wird in einer Zweigleitung 21 zurück in die Trennkolonne 14 geleitet. Im Kopfkondensator anfallende Inertgase strömen über eine Inertgasleitung 22 ab.

20 Vom Sumpf 23 der Trennkolonne 14 wird das Sumpfprodukt der Trennkolonne über einen Sumpfabzug 24 abgeführt. Ein Teil des Sumpfprodukts fließt über die Zweigleitung 25 in die Reaktionskolonne 1a zurück, ein weiterer Teil wird über eine Rückführung 26 nach Verdampfung im Wärmetauscher 27 in den Sumpfbereich der Trennkolonne 14 zurückgeführt, ein weiterer Teil kann zur Ausschleusung von Verunreinigungen ganz aus der Anlage entnommen werden (28).

25 Im Ausführungsbeispiel nach Figur 2 wird zur Erhöhung der Kondensationstemperatur im Kondensator 9a und zur weiteren Absenkung der bei sehr niedriger Temperatur abzuführenden Kondensationsenergie durch Minderung der Rücklaufmenge gegenüber dem Ausführungsbeispiel nach Figur 1 und vollständiges oder teilweises Kondensieren im Kondensator 9a ein flüssiges oder gasförmiges Kopfprodukt mit geringerer Silanreinheit zwischen 25 % bis 90 % erzeugt. Dieses Kopfprodukt wird dann zur weiteren Reinigung in der nachgeschalteten Trennkolonne 14 getrennt, wobei ein gleicher oder vorzugsweise höherer Druck als in der Reaktionskolonne 1a.

30

vorzugsweise 15 bar bis 100 bar, eingestellt ist, so daß die Trennkolonne 14 folglich bei höheren Temperaturen, bezogen auf gleiche Zusammensetzung, arbeitet als die Reaktionskolonne 1a. Auch bei dieser Variante kann das Sumpfprodukt der getrennt stehenden Trennkolonne 14 abhängig von den gewählten Betriebsbedingungen große Anteile Trichlorsilan, Dichlorsilan und Monochlorsilan enthalten. Das Sumpfprodukt wird über die am Abzug 24 angeschlossene Zweigleitung 25 ganz oder teilweise in die Reaktionskolonne 1a zurückgeführt. Durch Ausschleusen eines Teilstroms können gegebenenfalls Verunreinigungen aus dem System entfernt werden (28).

Die Zulaufmenge oder die Zulaufmengen in die Reaktionskolonne über die Zuleitungen 3, 3a und 25, werden gegebenenfalls nach Vorreaktion in einem Vorreaktor in Abhängigkeit von der jeweiligen Zusammensetzung in den Abtriebsteil 4, 4a oder zwischen reaktiv/destillativen Reaktionsbereichen 2, 2a und Abtriebsteil oder in die reaktiv-destillative Reaktionszone oder in den Zwischenkondensator 6, 6a geführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Drücken von 1 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 10 bar, besonders bevorzugt 2,8 bis 5 bar, im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich mit katalytisch wirksamen Feststoffen betrieben. Mit den Drücken werden die Temperaturen im System beeinflußt. Die Temperaturen in demjenigen Abschnitt des reaktiv/destillativen Reaktionsteils, in dem die Disproportionierung stattfindet, liegen zwischen 30°C und 180°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 110°C. Die jeweils einzustellende Temperatur richtet sich nach dem Stabilitätsbereich der eingesetzten katalytisch wirksamen Feststoffe.

Nachteil der früher beschriebenen Verfahren zur destillativen Abtrennung von reinem Silan bei überlagerter Reaktion ist die große Wärmemenge, die bei der Kondensationstemperatur des Silans bei gegebenem Druck, also z.B. bei -50°C bis -120°C abgeführt werden muß. Die Kondensation bei diesen Temperaturen ist, wie bereits erläutert, wirtschaftlich sehr ungünstig. Die bei Betrieb ohne Zwischenkondensator abzuführende Wärmemenge liegt in der gleichen Größenordnung wie die am Sumpf der Reaktionskolonne zugeführte Wärmemenge und die für die Wärme-



abfuhr aufzubringenden Kosten dürften somit die Kosten für den Wärmeeintrag im allgemeinen deutlich übersteigen. Dies wird durch die erfindungsgemäße Zwischenkondensation größtenteils vermieden. Beispielsweise läßt sich schon bei Verwendung eines 25°C warmen Kühlmediums für die Zwischenkondensation zur Abkühlung des oberhalb des Zwischenkondensators bzw. oberhalb der Zwischenkondensatoren austretenden Gasstromes auf 40°C in Abhängigkeit vom Systemdruck 60 % bis 97 % der Kondensationswärme abführen, so daß nur noch 3 % bis 40 % der Kondensationswärme bei Kondensationstemperatur des Silans abgeführt werden müssen. Dennoch gelingt bereits oberhalb des Zwischenkondensators in einer direkt aufgesetzten und /oder in einer getrennten aufgestellten Trennkolonne eine Reinigung des Silans auf vorzugsweise mehr als 90 %  $\text{SiH}_4$ , besonders bevorzugt mehr als 98 %  $\text{SiH}_4$ , wobei der zur Kondensation des Silans geeignete Kondensator am Kopf der Trennkolonne mit einer Kühlmitteltemperatur unterhalb der Kondensationstemperatur des Silans betrieben wird.

Durch die Zwischenkondensation bleiben die Verhältnisse innerhalb der Reaktionszonen im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich gegenüber einer Reaktionskolonne ohne Zwischenkondensator im wesentlichen unverändert, so daß entstehende Zwischenprodukte und Produkte weiterhin ausreichend effektiv nach ihrem Entstehen destillativ abgetrennt werden können. Nur oberhalb des Zwischenkondensators sind die Dampf- und Flüssigkeitsströme gegenüber dem restlichen System deutlich reduziert. Sie reichen aber aus, um die im Vergleich zum Sumpfprodukt der Reaktionskolonne, dem  $\text{SiCl}_4$ , geringen Mengen an Silan, welches deutliche Siedepunktunterschiede zu den restlichen Komponenten aufweist, in einer aufgesetzten oder getrennten Trennkolonne bis auf Reinheiten von >50 %, besonders bevorzugt >98 % aufzukonzentrieren.

Als Einbauten werden in der erfindungsgemäßen Anlage in den Reaktionskolonnen vorzugsweise solche verwendet, die einen intensiven Stoffaustausch zwischen Gas- und Flüssigphase gewährleisten und gleichzeitig einen intensiven Kontakt zum festen Katalysator erlauben. Aufgrund der Kombination von Stoffübergang und Reaktion

wird im reaktiv/destillativen Reaktionsbereich durch die schnelle Abtrennung entstehender Produkte ein ausreichender Abstand vom jeweiligen chemischen Reaktionsgleichgewicht gewährleistet, so daß die Reaktion stets mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit verläuft. Beispiele für solche Kolonneneinbauten sind Böden, Packungen oder Füllkörper zum Einbringen heterogener Katalysatoren, wie sie z.B. in folgenden Druckschriften beschrieben sind: EP 670 178, EP 461 855, US 5 026 459, US 4 536 373, WO 94/08681, WO 94/08682, WO 94/08679, EP 470 655, WO 97/26971, US 5 308 451, EP 755 706, EP 781 829, EP 428 265, EP 448 884, EP 640 385, EP 631 813, WO 90/02603, WO 97/24174, EP 665 041, EP 458 472, EP 476 938 und deutsches Gebrauchsmuster 298 07 007.3. Es ist aber auch möglich, den festen Katalysator als solchen oder in einer agglomerierten Form auf Destillationsböden auszubreiten. Im Verfahren werden die Verweilzeit, das Katalysatorvolumen und die destillative Trennwirkung im Reaktionsbereich auf die Reaktionskinetik und die Stoffübergangskinetik abgestimmt, wobei das Optimum der Parameter stark von den Randbedingungen wie z.B. vom gewählten Katalysator, dem Stoffsystem und den gewählten Druck- und Temperaturbedingungen abhängt.

Alternativ kann der Katalysator in externe, gegebenenfalls temperierte Reaktoren eingebracht werden, wobei wechselweise die Flüssigphase von der Reaktionskolonne in den Reaktor und von dort zur Stofftrennung wieder zurück in die Kolonne geführt wird. Hierbei wirkt sich jedoch nachteilig aus, daß entstehende Produkte im allgemeinen nicht so schnell nach ihrer Entstehung destillativ abgetrennt werden können, wie dies bei den vorgenannten Böden, Packungen und Füllkörpern der Fall ist. Zur Entkopplung unterschiedlicher Temperaturen innerhalb der Kolonne und in externen Reaktionen ist eine Temperierung der Stoffströme zwischen Kolonne und den Reaktoren möglich.

In Figur 3 ist der destillativ/reaktive Reaktionsbereich 2: 2a aus den Figuren 1 und 2 für die Ausführung mit extern angeordneten Reaktoren dargestellt. Das aus einem destillativen Teil 29 ablaufende flüssige Gemisch gelangt, gegebenenfalls über Wärmerückgewinnung und Temperierung 31 in einen von oben nach unten oder von

unten nach oben durchströmten Reaktor 32 und daraus auf den nächsten destillativen Abschnitt. Die Sequenz "destillativer Abschnitt-Temperierung-Reaktor" läßt sich beliebig oft übereinander anordnen.

- 5 Die im Reaktionsbereich der Reaktionskolonnen ablaufende Disproportionierung wird gemäß der Erfindung durch eine rein destillative Abtrennung und Reinigung der an Kopf und Sumpf der Reaktionskolonnen auszuschleusenden Silan bzw. Siliciumtetrachlorid enthaltenden Produkte ergänzt. Die destillative Trennung wird mittels der üblichen Einbauten für die reine Destillation wie Böden, Packungen und Füllkörpern durchgeführt. Für die ablaufende schwerer siedende  $\text{SiCl}_4$ -Komponente ist es günstig, durch rein destillative Abtrennung unterhalb des reaktiv/destillativen Reaktionsbereiches im unteren Bereich der Reaktionskolonne ein weitgehend aufkonzentriertes Siliciumtetrachlorid mit mehr als 70 %  $\text{SiCl}_4$ , vorzugsweise mehr 95 %  $\text{SiCl}_4$ , besonders bevorzugt mehr als 99 %  $\text{SiCl}_4$  als Sumpfprodukt zu erzeugen und dieses dem Sumpf der Reaktionskolonne zu entnehmen.
- 10
- 15

Bezugszeichenliste

	Reaktionskolonne	1, 1a
	reaktiv/destillativer Reaktionsbereich	2, 2a
5	Katalysatorbett	2', 2a'
	SiHCl <sub>3</sub> - Zuleitung	3, 3a
	destillativer Abtriebsteil	4, 4a
	Sumpfordampfer	5, 5a
10	Zwischenkondensator	6, 6a
	Zwischenkondensator	7, 7a
	Dampfabzug	8, 8a
	Kopfkondensator	9, 9a
	SiH <sub>4</sub> -Produktleitung	10, 10a
15	Zweigleitung	11, 11a
	Inertgasleitung	12, 12a
	SiCl <sub>4</sub> -Abfluß	13, 13a
	Trennkolonne	14
	Flüssigkeitspumpe	15
20	Druckleitung	16
	Kompressor	17
	Abzug	18
	Kopfkondensator	19
	SiH <sub>4</sub> -Produktleitung	20
25	Zweigleitung	21
	Inertgasleitung	22
	Sumpf	23
	Sumpfabzug	24
	Zweigleitung	25
30	Rückführung	26
	Wärmetauscher	27
	Ausschleusung	28
	Destillationsteil	29
	Wärmerückgewinnung	30
35	Temperierung/Wärmetauscher	31
	Reaktor	32

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Silan  $\text{SiH}_4$  durch katalytische Disproportionierung von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  zu  $\text{SiH}_4$  und Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  in einem reaktiv/destillativen Reaktionsbereich mit Katalysatorbett aus katalytisch wirkendem Feststoff, in das  $\text{SiHCl}_3$  eingeführt wird und woraus im Katalysatorbett erzeugtes leichter siedendes  $\text{SiH}_4$ -haltiges Produkt abgeführt und in einem Kopfkondensator kondensiert und als Endprodukt abgeführt wird, und in dem als schwerer siedendes Sumpfprodukt  $\text{SiCl}_4$  gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß das im Katalysatorbett unter einem Druck von 1 bis 50 bar erzeugte leichter siedende Produktgemisch bei einer Temperatur im Temperaturbereich von  $-25^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  zwischenkondensiert und das dabei nicht kondensierte  $\text{SiH}_4$ -haltige Produktgemisch im Kopfkondensator kondensiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Katalysatorbett 1 bis 10 bar beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenkondensation bei einer Temperatur im Temperaturbereich zwischen  $-5^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das an Kopfkondensator anfallende Produktgemisch bei einem gegenüber der Zwischenkondensation erhöhtem Druck getrennt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Chlorsilan zumindest zu einem Teil in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich zurückgeführt wird.

6. Anlage zur Herstellung von Silan  $\text{SiH}_4$  in kontinuierlicher Weise durch Disproportionierung von Trichlorsilan  $\text{SiHCl}_3$  zu  $\text{SiH}_4$  und Siliciumtetrachlorid  $\text{SiCl}_4$  in einer Reaktionskolonne (1, 1a) mit einem reaktiv/destillativen Reaktionsbereich (2, 2a), der ein von Festkörpern aus katalytisch wirkendem Feststoff gebildetes, von den Disproportionierungsprodukten und Trichlorsilan durchströmbares Katalysatorbett (2', 2a') aufweist, mit einem Zulauf (3, 3a) für  $\text{SiHCl}_3$  zum Reaktionsbereich, sowie mit einem an der Reaktionskolonne angeschlossenen Kopfkondensator (9, 9a) zur Kondensation von erzeugtem  $\text{SiH}_4$ -haltigen Produkt und einem Abzug für kondensiertes  $\text{SiH}_4$  am Kopfkondensator (10, 10a), und mit einem Abfluß (13, 13a) an der Reaktionskolonne für als Sumpfprodukt anfallendes  $\text{SiCl}_4$ , zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen reaktiv/destillativem Reaktionsbereich (2, 2a) und Kopfkondensator (9, 9a) zumindest ein Zwischenkondensator (6, 6a) angeordnet ist, der bei einer Temperatur im Temperaturbereich von  $-25^\circ\text{C}$  bis  $50^\circ\text{C}$  betrieben wird.
7. Anlage nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Zwischenkondensator (6, 6a) eine Temperatur im Temperaturbereich von  $-5^\circ\text{C}$  bis  $40^\circ\text{C}$  eingestellt ist.
8. Anlage nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zwischenkondensator (6, 6a) oberhalb des Katalysatorbettes (2', 2a') angeordnet ist.
9. Anlage nach einem der Ansprüche 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zwischenkondensator (6, 6a) in Strömungsrichtung des vom Zwischenkondensator abströmenden leichter siedenden Produktgemisches ein Verstärkerteil (7, 7a) zur Erhöhung der  $\text{SiH}_4$ -Konzentration im Produktgemisch nachgeschaltet ist.
10. Anlage nach einem der Ansprüche 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Zwischenkondensator (6a) in Strömungsrichtung des vom Zwischen-

kondensator abströmenden leichter siedenden Produktgemischs eine Trennkolonne (14) zur Trennung  $\text{SiH}_4$ -haltiger Produktanteile von schwerer siedenden Chlorsilan-Komponenten nachgeschaltet ist.

- 5 11. Anlage nach Anspruch 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennkolonne (14) dem Verstärkerteil (7a) nachgeschaltet ist.
12. Anlage nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Verstärkerteil (7a) und Trennkolonne (14) ein Kondensator (9a) angeordnet ist.
- 10 13. Anlage nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennkolonne (14) bei einem gegenüber dem Zwischenkondensator (6, 6a) erhöhtem Druck arbeitet und das zur Trennkolonne (14) geführte Produkt komprimiert wird.
- 15 14. Anlage nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß am Sumpfabzug (24) der Trennkolonne (14) eine Zweigleitung (25) angeschlossen ist, die in den reaktiv/destillativen Reaktionsbereich (2a) der Reaktionskolonne (1a) mündet.
- 20

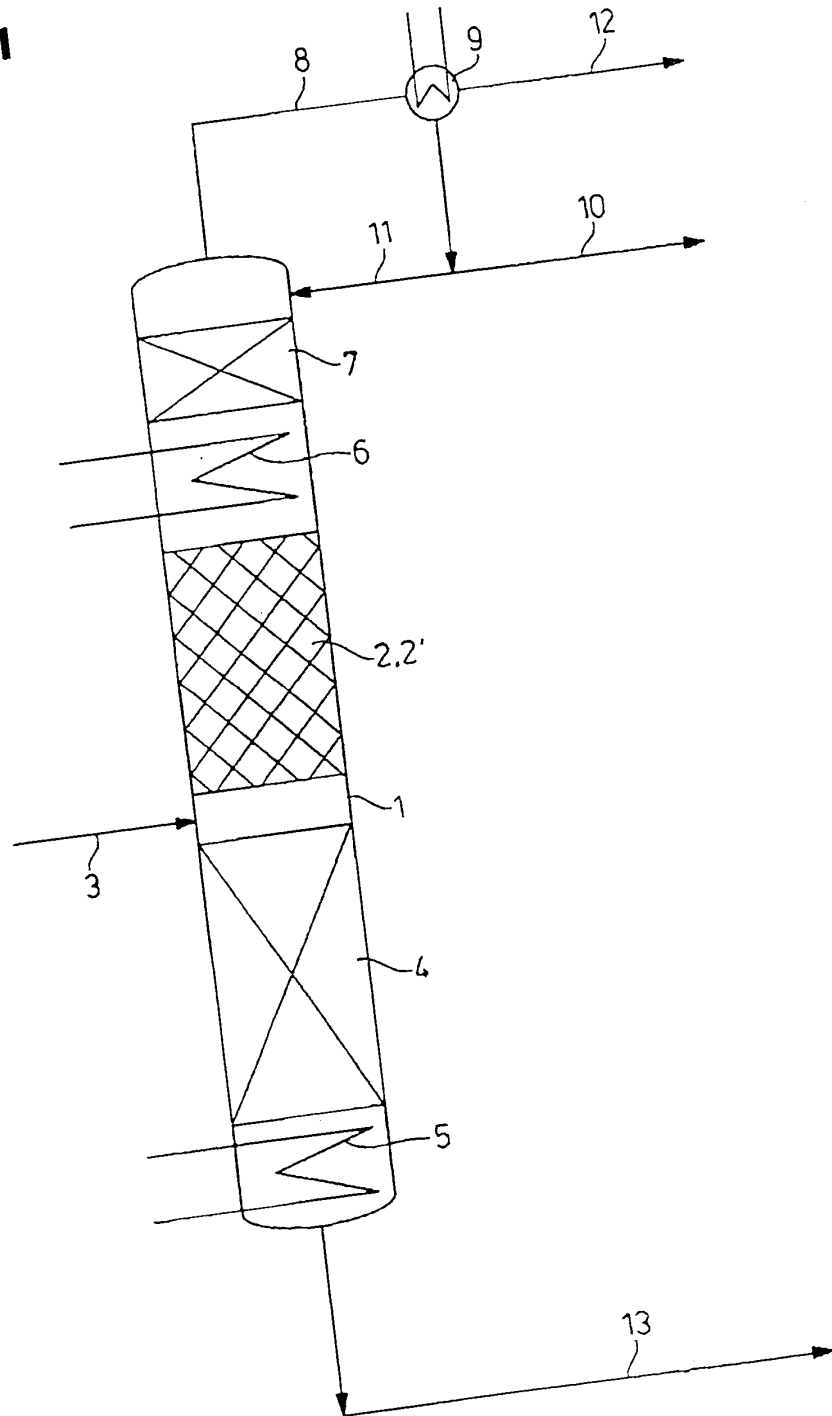
Verfahren und Anlage zur Herstellung von Silan

Z u s a m m e n f a s s u n g

Silan wird in ein kontinuierliches Verfahren durch disproportionierung von Trichlor-silan in einem Katalysatorbett im Druckbereich von  $-20^{\circ}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  hergestellt.



**Fig.1**



**Fig 2**

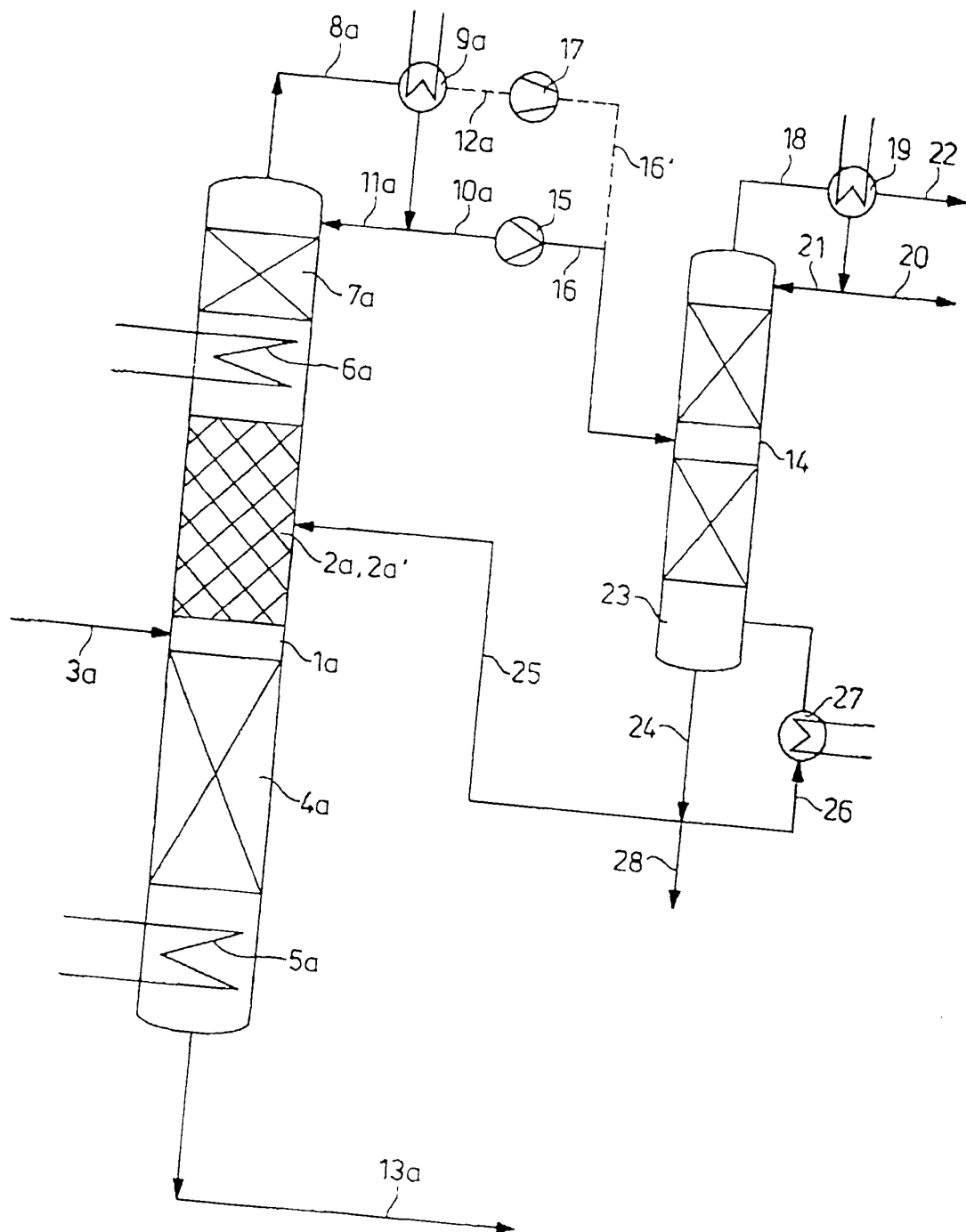


Fig. 3

